

УДК 541(64+15+127)

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ
НА ПОСТРАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Горелик Б. А., Анели Дж. Н., Семененко Э. И.

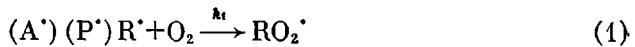
Предложена модель пострадиационного окисления полиолефинов, учитывающая влияние диффузии O_2 внутрь полимерной матрицы и процесс цепного окисления полимера. Получены соотношения, связывающие количество парамагнитных центров в облученной системе (полиенильные, перекисные радикалы) с временем постокисления. Показана существенная зависимость скорости продвижения диффузионного фронта в реакции постокисления от проницаемости полимера и начального содержания полиенильных радикалов.

В настоящей работе рассмотрена количественная модель пострадиационного окисления полиолефинов, учитывающая диффузионные и кинетические характеристики этого процесса.

Существенное постокисление полиолефинов, облученных в вакууме, известно давно [1–3]. Влияние пострадиационного окисления оказывается на радиационно-химических выходах кислородсодержащих соединений (группы $C=O$, гидроперекиси и др.) [1] и особенно на спшивании полиолефинов после облучения в результате рекомбинации захваченных радикалов [4].

Однако, как правило, пострадиационное окисление рассматривали с чисто качественных позиций [1–4], не учитывали особенности протекания реакции постокисления (например, диффузионные факторы, связанные с геометрией образцов полимеров, кинетику радикальной реакции окисления в них).

Для количественного описания модели постокисления необходимо рассмотреть степень участия в процессе следующих реакций: реакции рекомбинации алкильных R^\cdot , аллильных A^\cdot , полиенильных радикалов P^\cdot , остающихся в полимере сразу после окончания облучения вакуумированного образца полиолефина; реакции названных радикалов с кислородом с образованием перекисных радикалов



и их взаимодействие с R^\cdot радикалами



реакции с участием перекисных радикалов, т. е. реакции продолжения цепи окисления



и реакции рекомбинации



При облучении в вакууме при комнатной температуре ПЭ и ПП до доз ~400 кГр в спектре ЭПР облученных полимеров наблюдали синглетную линию поглощения, характерную для полиенильных радикалов [5]. При хранении облученных образцов в вакууме около недели интенсивность ЭПР сигнала практически не менялась. Это позволило нам воспользоваться приближением, не учитывающим роль рекомбинации полиенильных P^\cdot

радикалов между собой в процессе постокисления. Далее, так как константа скорости реакции (1) при температуре порядка комнатной высока ($k_1 \sim 10^6$ л/моль·с) и концентрация радикалов в наших экспериментах сравнима с растворимостью O_2 в полиолефинах [6] ($[R'] \approx [O_2] \approx 10^{-3}$ моль/л), была принята фронтальная модель диффузии кислорода в полимер [7]. В этом случае скоростью реакции (2) можно пренебречь по сравнению со скоростью реакции (4).

Тогда скорость изменения концентрации RO_2' и алкильных радикалов R' за диффузионным фронтом запишется в виде

$$\frac{d[RO_2']}{dt} = k_1[R'][O_2] - k_6[RO_2']^2 - k_2[RO_2'][RH] \quad (5)$$

$$\frac{d[R']}{dt} = k_2[RO_2'][RH] - k_1[R'][O_2] \quad (6)$$

Радикалы R' , образующиеся в результате реакции (3), быстро снова переходят в радикалы RO_2' по реакции (1). Поэтому с некоторой долей приближения к ним можно применить принцип квазистационарных состояний Боденштейна — Семенова и считать концентрацию радикалов R' квазистационарной, т. е. $d[R']/dt \approx 0$.

В этом случае из уравнений (5) и (6)

$$\frac{d[RO_2']}{dt} = -k_6[RO_2']^2 \quad (7)$$

и

$$\frac{1}{[RO_2']} - \frac{1}{[RO_2']_0} = k_6 t \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) представляют собой хорошо известную запись кинетического уравнения для реакции второго порядка.

На основании предложенных допущений был рассмотрен собственно процесс постокисления. Общее количество радикалов в образце для нашего случая равно сумме содержаний полиенильных и перекисных радикалов. Квазистационарная концентрация алкильных R' радикалов, образующихся в реакции (3), очень мала. Значение $[R']/[RO_2'] = k_2[RH]/k_1[O_2]$, рассчитанное с использованием величин констант скорости k_1 и k_2 из работы [8], менее 10^{-5} .

Тогда

$$M = M_{P'} + M_{RO_2'}, \quad (9)$$

где M — общее количество радикалов в полимере, $M_{P'}$ — количество полиенильных радикалов, $M_{RO_2'}$ — количество перекисных радикалов.

Скорость изменения количества полиенильных радикалов пропорциональна потоку кислорода внутрь полимерной пленки. Принимая модель фронтальной диффузии [7], имеем

$$-\frac{1}{S} \frac{dM_{P'}}{dt} = D \frac{[O_2]_0}{x}, \quad (10)$$

где S — поверхность полимерного образца, D — коэффициент диффузии O_2 в полимер, $[O_2]_0$ — поверхностная концентрация, x — координата диффузионного фронта (рис. 1).

Движение диффузионного фронта из уравнений (10) описывается соотношением вида

$$x = \sqrt{\frac{D[O_2]_0}{[P']_0}} t^{1/2} \quad (11)$$

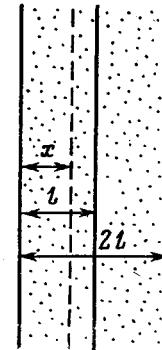


Рис. 1. Схема движения диффузионного фронта в реакции постокисления

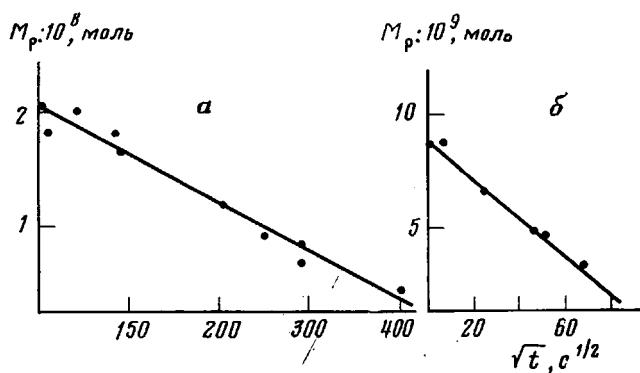


Рис. 2. Кинетика гибели полиенильных радикалов в ПЭВП (а) и ПЭНП (б). Толщина пленок 1 мм

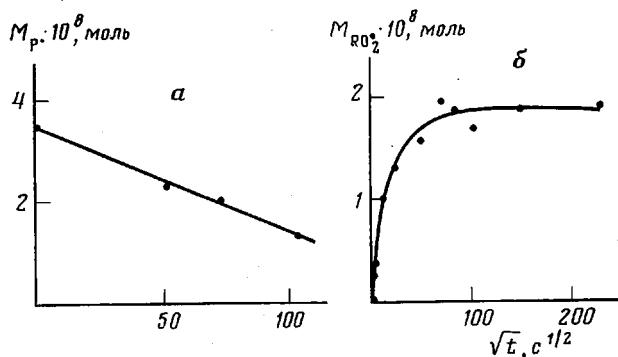


Рис. 3. Кинетика гибели полиенильных (а) и образования перекисных радикалов (б) в ПП. Толщина пленок 1 мм

с учетом того, что $-dM_p = d([P^\cdot]_0 Sx)$ и $\frac{dM}{dt} = S[P^\cdot]_0 \frac{dx}{dt}$, где $[P^\cdot]_0$ — начальная концентрация полиенильных радикалов в облученном полимере.

В этом случае величина M_p представляется как

$$M_p = S l [P^\cdot]_0 - S \sqrt{[P^\cdot]_0 D [O_2]_0 t^{1/2}}, \quad (12)$$

где l — полутолщина образца полимера.

Величину M_{RO_2} определяли следующим образом: к моменту времени t образуется $[P^\cdot]_0 x S$ перекисных радикалов, из них погибло $S \int_0^x ([P^\cdot]_0 - [RO_2^\cdot]) dx$. Здесь $[RO_2^\cdot]$ — текущая концентрация перекисных радикалов, а $[P^\cdot]_0 = [RO_2^\cdot]_0$ из принятой модели фронтальной диффузии. Откуда

$$M_{RO_2} = S \int_0^x [RO_2^\cdot] dx \quad (13)$$

Принимая во внимание уравнения (8) и (11),

$$M_{RO_2} = S \int_0^x \frac{[P^\cdot]_0}{\frac{[P^\cdot]_0^2 k_6 x^2}{D [O_2]_0} + 1} dx \quad (14)$$

После интегрирования

$$M_{RO_2} = S \sqrt{\frac{D [O_2]_0}{k_6}} \arctg \frac{[P^\cdot]_0}{\sqrt{\frac{k_6}{D [O_2]_0}}} x \quad (15)$$

или

$$M_{\text{RO}_2} = S \sqrt{\frac{D[\text{O}_2]_0}{k_6}} \arctg \sqrt{[\text{P}^*]_0 k_6 t} \quad (16)$$

Подставляя уравнения (12) и (16) в уравнение (9), имеем

$$M = Sl[\text{P}^*]_0 - S\sqrt{[\text{P}^*]_0 D[\text{O}_2]_0 t} + S \sqrt{\frac{D[\text{O}_2]_0}{k_6}} \arctg \sqrt{[\text{P}^*]_0 k_6 t} \quad (17)$$

Уравнение (17) определяет изменение общей массы парамагнитных центров в облученном полимере после впуска кислорода. Однако возможность разделения сложного сигнала ЭПР на полярильную и перекисную составляющие значительно упрощает обработку экспериментальных данных.

Значение величин $D[\text{O}_2]_0$ и k_6 для реакции постокисления облученных полиолефинов

Полимер	$D[\text{O}_2]_0 \cdot 10^{10}$, см ² ·моль/с·л	k_6 , л ³ /моль·с
ПЭНП	2,20	—
ПЭВП	0,52	—
Изотактический ПП	2,10	$10^*(11^{**})$

* Получено с использованием зависимости (21).

** Получено с использованием зависимости (19).

Зависимость (12) легко приводится к виду

$$D[\text{O}_2]_0 = B^2 [\text{P}^*]_0 l^2, \quad (18)$$

где B — отношение тангенса угла наклона зависимости $M_{\text{P}^*} = f(\sqrt{t})$ к начальному содержанию полярильных радикалов.

Обработка экспериментальных данных с учетом уравнения (18) позволяет определить проницаемость полимера по кислороду.

Кинетические зависимости накопления радикалов RO_2^* могут быть использованы для расчета величины k_6 . Действительно, для достаточно больших времен постокисления для $M_{\text{RO}_2^*}$ соблюдается зависимость

$$M_{\text{RO}_2^*}^{\infty} = S \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{D[\text{O}_2]_0}{k_6}} \quad (19)$$

При этом для малых времен постокисления

$$M_{\text{RO}_2^*} = S \sqrt{[\text{P}^*]_0 D[\text{O}_2]_0 t} \quad (20)$$

Из формул (19) и (20) имеем

$$M_{\text{RO}_2^*}^{\infty} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{1}{[\text{P}^*]_0 k_6}} \operatorname{tg} \varphi, \quad (21)$$

где $\operatorname{tg} \varphi$ — тангенс угла наклона зависимости $M_{\text{RO}_2^*} = f(\sqrt{t})$ при малых временах постокисления.

Величина k_6 может быть определена соответственно из выражений (19) и (21).

Для экспериментального подтверждения предложенной модели постокисления были выбраны ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки 15802-020 со степенью кристалличности ~40%, изотактический ПП марки 04П со степенью кристалличности ~70% и ПЭ высокой плотности (ПЭВП) марки 21006-75 со степенью кристалличности ~60%. ПП дважды переосаждали из *n*-ксилола для очистки от стабилизатора. Полиэтилены использовали без предварительной очистки. Для облучения были приготовлены пластиинки полимеров толщиной 2 мм, полученные прессованием под вакуумом.

Перед облучением образцы помещали в ампулы из стекла «Луч» и вакуумировали до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ Па. Поглощенная доза для всех образцов составляла 370 кГр. Облучение проводили при комнатной температуре. После облучения ампулы вскрывали и помещали в резонатор ЭПР спектрометра РЭ-1301. Далее

измеряли кинетику гибели полиенильных радикалов и кинетику накопления перекисных радикалов при комнатной температуре. Разделение сложного ЭПР сигнала на индивидуальные составляющие проводили графически.

Как показали эксперименты, в случае постокисления ПЭ чувствительности спектрометра недостаточно для выделения сигнала ЭПР перекисных радикалов. Это, по-видимому, связано с большим значением k_6 в уравнении (17), т. е. реакция постокисления для данного случая полностью контролируется диффузией O_2 в полимер. Здесь анализ экспериментальных данных по уравнению (12) позволил определить проницаемость ПЭНП и ПЭВП по кислороду. Как видно из рис. 2, соотношение (12) выполняется с достаточной точностью. Величины $[O_2]_0 D$ представлены в таблице. Если принять для полиолефинов $[O_2]_0 \cdot 10^{-3}$ моль/г [6], $D_{\text{пэнп}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [9], $D_{\text{пэвп}} = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [10], то значение $D [O_2]_0$, полученное в наших экспериментах, достаточно хорошо согласуется с данными других авторов [6, 9, 10]. Некоторое уменьшение величины проницаемости можно объяснить падением коэффициента диффузии O_2 в облученных полиолефинах [11]. В случае ПП удалось выделить сигнал ЭПР, относящийся к радикалам RO_2^\cdot . На рис. 3 представлены графики зависимостей содержания M_p и $M_{RO_2^\cdot}$ от $t^{1/2}$ для случая постокисления ПП. Величина k_6 для этого полиолефина также представлена в таблице. Если принять для ПП $D = 6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [9], значение проницаемости, полученное нами, хорошо согласуется с литературными данными. Величина k_6 , определенная из рис. 3, б с использованием уравнений (19) и (21), равна соответственно 11 и 10 л/моль·с (таблица). Эти значения близки константе скорости гибели радикалов RO_2^\cdot , полученной в работе [12].

Таким образом, количественное описание процесса постокисления полиолефинов позволяет получить важные диффузионные и кинетические характеристики, которые могут быть использованы при изучении как радиационного, так и термического окисления этих полимеров и изделий из них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доул М. Кристаллические полиолефины. М.: Химия, 1970, т. 2, с. 455.
2. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойства полиолефинов. М.: Химия, 1974, с. 128.
3. Matsuo H., Dole M. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 4, p. 837.
4. Charlesby A., Pinner S. H. Proc. Roy. Soc., 1959, p. 367.
5. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Миличук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. М.: Химия, 1972, с. 287.
6. Рейтлингер С. Я. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 32.
7. Гладышев Г. П. Высокомолек. соед. А., 1975, т. 17, № 6, с. 1257.
8. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 6, с. 1090.
9. Кирюшин С. Г., Громов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1715.
10. Giberson R. C. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 2, p. 463.
11. Bixler H. S., Michaels R. S., Salame M. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 4, p. 895.
12. Panoport H. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 6, с. 1432.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
7.VII.1981

INFLUENCE OF DIFFUSIONAL AND KINETIC FACTORS ON THE POSTRADIATION OXIDATION OF POLYOLEFINES

Gorelik B. A., Aneli J. N., Semenenko E. I.

Summary

The model of the postradiation oxidation of polyolefines taking into account the effect of diffusion of O_2 into the polymer matrix and the process of the chain oxidation of the polymer has been proposed. The relations between the amount of paramagnetic centres in the irradiated system (polyenyl, peroxide radicals) and time of postoxidation were derived. The essential dependence of the rate of diffusional front movement in the reaction of postoxidation on the permeability of the polymer and on the initial content of polyenyl radicals was shown.