

УДК 541(64+15)

О ВЛИЯНИИ ДИСПЕРСНЫХ ОКИСЛОВ НА РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Дорошенко В. Н., Кабакчи А. М.

Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние ускоренных электронов на образование карбонильных групп в ПЭ низкой и высокой плотности, содержащих 0,1–25 вес.% метилвинилаэросила, 0,1–20 вес.% аэросила 175 и 0,1–8 вес.% двуокиси титана. Показано, что неорганические наполнители усиливают радиационно-химическое окисление ПЭ при облучении дозами 5–100 Мрад. Обнаружена сложная зависимость относительного выхода карбонильных групп от содержания и природы поверхности дисперсных окислов.

Одним из перспективных методов модификации свойств полимеров является введение дисперсных неорганических и полимерных наполнителей и последующее облучение композиций ионизирующими излучениями. Основное преимущество этого метода определяется тем обстоятельством, что облученные наполненные полимеры приобретают новые физико-химические и механические свойства в результате образования пространственной сетчатой структуры [1–5]. Для решения комплекса задач, связанных с радиационно-химическим модифицированием ПЭ, важное значение имеет вопрос о влиянии наполнителей на окисление полимерной матрицы при облучении большими мощностями доз в кислородсодержащей среде. Можно ожидать, что радиационная устойчивость кристаллизирующегося полимера к окислению в присутствии наполнителей будет зависеть от структурных параметров полимерной основы, проницаемости композиций для кислорода [6], а также от способности неорганической добавки инициировать реакции образования радикалов в адсорбированном слое полимера [2].

Цель настоящей работы – исследование влияния добавок дисперсных окислов кремния и титана на радиационно-химическое окисление ПЭ. Методом ИК-спектроскопии изучено образование наиболее удобных для наблюдения карбонильных групп в полимерных пленках, облученных ускоренными электронами.

Объектами исследования были выбраны ПЭ низкой плотности марки 15802-020 и высокой плотности марки 21006-075, наполненные метилвинилаэросилом (МВА) с удельной поверхностью 150 м²/г, аэросилом А-175 с удельной поверхностью 175 м²/г и двуокисью титана с удельной поверхностью 5 м²/г. А-175 предварительно выдерживали при 250°, а TiO₂ – при 800° в течение 10 ч. Гетерогенные системы готовили путем введения наполнителей в расплав полимера на пластографе Брабендера при 160°. Концентрацию добавок изменяли от 0,1 до 25 вес.% в случае кремнеземов и от 0,1 до 8 вес.% в случае TiO₂. Толщина пленок составляла 100 мкм. Образцы подвергали облучению ускоренными электронами в атмосфере воздуха. Поглощенную дозу изменяли от 5 до 100 Мрад, а мощность дозы – от 1 до 5 Мрад/с.

За окислением наблюдали по изменению оптической плотности полосы поглощения в ИК-спектрах при 1720 см⁻¹, принадлежащей кетонным группам. Измерение ИК-спектров облученных пленок относительно необлученных того же состава проводили на спектрометре UR-20. Дифференциальную запись спектров применяли для исключения влияния на точность измерений поглощения, обусловленного воздействием наполнителей (особенно TiO₂) и карбонильных групп, образующихся до облучения в присутствии А-175.

Концентрацию карбонильных групп определяли по формуле

$$C = \frac{D}{elK},$$

где D – оптическая плотность полосы поглощения при 1720 см^{-1} ; l – толщина пленки, см; K – объемная доля полимера; e – 196 моль $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{л}$ – коэффициент экстинкции [7].

На рис. 1 приведены зависимости концентрации карбонильных групп в ПЭ низкой и высокой плотности от дозы облучения для исходных полимеров и для их смесей с различными количествами неорганических окис-

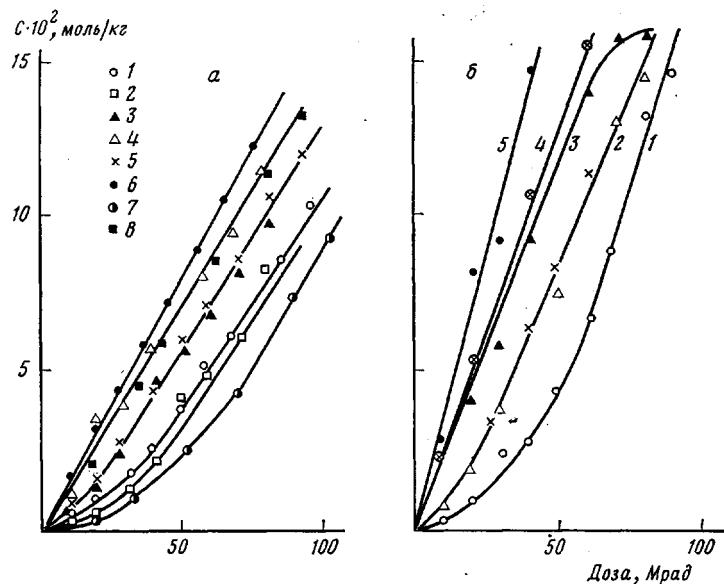


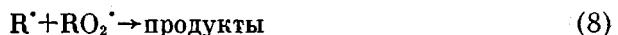
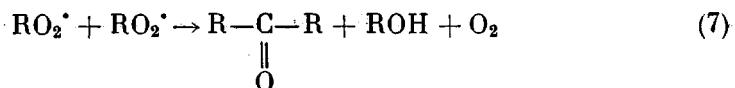
Рис. 1. Зависимость концентрации карбонильных групп от поглощенной дозы для ПЭ низкой (а) и высокой плотности (б). а: 1 – без наполнителя, 2, 4, 5, 6 – А-175 в количестве 0,4 (2), 20 (4), 2 (5) и 8 вес.% (6); 8, 7 – TiO_2 в количестве 8 и 2 вес.% соответственно; 3 – 8 вес.% МВА; б: 1 – без наполнителя, 2, 3, 5 – А-175 в количестве 2 (2), 20 (3) и 8 вес.% (5) соответственно; 4 – 8 вес.% TiO_2

лов. Представленные данные свидетельствуют о влиянии природы и количества наполнителя на характер кинетических кривых. Они указывают также на то, что при дозах 5–30 Мрад скорость окисления исходного ПЭ и ПЭ с малым содержанием добавок меньше, чем при больших дозах, где кривые носят линейный характер. Этот эффект характерен для пленок толщиной $100 \pm 10 \text{ мкм}$. Введение более 2 вес.% наполнителей приводит к тому, что количество карбонильных групп прямо пропорционально поглощенной дозе при малых степенях превращения.

Из рис. 1 видно, что ПЭ высокой плотности и его композиции менее устойчивы к радиационно-химическому окислению под действием ускоренных электронов, чем исходный и содержащий добавки ПЭ низкой плотности. Были рассчитаны радиационно-химические выходы образования кетонных групп для отмеченных двух интервалов поглощенных доз: 5–30 и 30–100 Мрад. Оказалось, что выходы кетонных групп в ПЭ низкой и высокой плотности при малых дозах близки и составляют $1 \pm 0,1$ групп/ 100 эВ ; при дозах 30–100 Мрад выходы увеличиваются соответственно до $2,1 \pm 0,1$ групп/ 100 эВ в ПЭ низкой плотности и до $3,2 \pm 0,1$ групп/ 100 эВ в ПЭ высокой плотности. Следует отметить, что полученные данные меньше значений, известных в литературе для облучения ПЭ γ -излучением ^{60}Co [7].

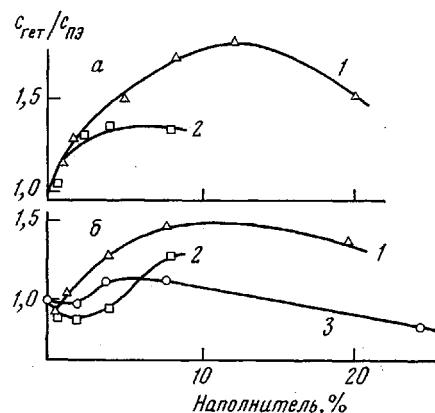
Полученные результаты можно объяснить особенностями радиационно-химических реакций, протекающих в ПЭ за счет диффундирующего

извне или растворенного кислорода. По мнению Чарзби [9], при облучении ПЭ на воздухе ускоренными электронами реакция окисления проходит с участием главным образом растворенного кислорода. Взаимодействие макрорадикалов полимера с кислородом и последующие реакции в значительной мере предопределяют развитие цепного процесса окисления по схеме [8]



Кинетические аспекты окисления полиолефинов изложены в ряде обзоров и монографий [8, 10]. В процессе окисления выделены три стадии: кинетическая, микродиффузная и макродиффузная. Как видно из рис. 1, при облучении ненаполненного ПЭ и ПЭ с малым содержанием добавок дозами 5–30 Мрад при мощности 5 Мрад/с диффузия кислорода в обра-

Рис. 2. Зависимость относительного выхода карбонильных групп в ПЭ высокой (а) и низкой плотности (б) от содержания добавки: 1 – A-175, 2 – TiO₂, 3 – MBA



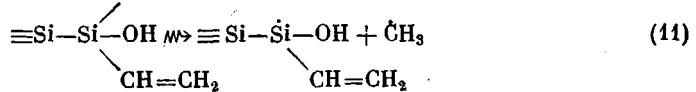
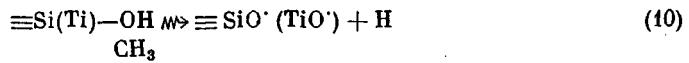
зец не является определяющей, и скорость реакции, по-видимому, ограничивается скоростью диффузии молекул кислорода к макрорадикалам. Участие макрорадикалов в образовании межмолекулярных сшивок, интенсивно протекающем при дозах до 30 Мрад [8–9], понижает вероятность взаимодействия с молекулами кислорода по реакциям (1)–(8).

При переходе к большим количествам наполнителей и большим дозам (в случае ненаполненного ПЭ) наблюдается увеличение скорости окисле-

ния полимерной основы. Возможно, это связано с изменением содержания молекул кислорода в объеме композиций благодаря растворению, диффузии извне и адсорбции на поверхности частиц наполнителей, размер которых изменяется от 200 до 500 Å. На концентрацию кетонных групп могут оказывать влияние условия образования и стабилизации макрорадикалов под облучением. Согласно работе [6], в облученном ПЭ наибольшая доля радикалов стабилизируется на дефектах кристаллической структуры на границе с аморфной фазой. Действительно, полученные на примере ПЭ низкой и высокой плотности результаты показывают, что структурные параметры исходного полимера влияют на скорость радиационного окисления.

В соответствии с изложенными выше предположениями находятся результаты исследования влияния количества твердой дисперсной добавки на выход окисления. На рис. 2 приведены зависимости относительного содержания карбонильных групп $c_{\text{рез}}/c_{\text{ПЭ}}$ при дозе 50 Мрад от природы и концентрации наполнителя. Как видно из рисунка, радиационное окисление полимерной основы композиций, облученных ускоренными электронами, сложным образом зависит от количества окисла. При этом полученные результаты хорошо согласуются с изменением структурных параметров полимерной матрицы (степени кристалличности, степени упорядоченности кристаллических структур) при введении наполнителей [4]. Так, при малых (0,1–5 вес. %) и больших концентрациях (>15 вес. %) наполнители в меньшей мере способствуют радиационному окислению ПЭ. В области средних концентраций (6–15 вес. %) по сенсибилизирующему действию наполнители можно расположить в ряд А-175>TiO₂>МВА. Для ПЭ высокой плотности характерно уменьшение интервала малых концентраций (0,1–1 вес. %).

Ранее [2] было показано, что концентрация алкильных радикалов в ПЭ увеличивается при введении больших количеств добавок аэросилов в соответствии с содержанием на поверхности гидроксильных групп. Сопоставление данных, приведенных на рис. 2, с результатами работы [2] показывает, что наблюдаемые закономерности могут быть объяснены не только свойствами полимерной основы, но и способностью радиационных дефектов поверхности наполнителей принимать участие в химических реакциях в межфазном слое. При радиационной деструкции поверхностных функциональных групп окислов происходит образование атомов водорода и других активных радикалов [2] по схеме



Образующиеся радикалы могут участвовать в реакциях сенсибилизации процесса окисления по реакциям



а также в реакциях обрыва цепи окисления по уравнениям (8) и (9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пьянков Г. Н., Мелешевич А. П., Ярмилко Е. Г., Кабакчи А. М., Омельченко С. И.: Радиационная химия полимерных материалов. Киев: Техника, 1969, с. 95.
2. Радиационно-химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов / Под ред. Стрелко В. В., Кабакчи А. М. М.: Энергоиздат, 1981. 120 с.
3. Карпов В. Л., Лещенко С. С., Митрофанова Л. В., Финкель Э. Э. В кн.: Тр. II Всесошв. по радиационной химии. М.: АН СССР, 1962, с. 547.
4. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980.
5. Гордиенко В. П., Картель Н. Т., Дорошенко В. Н., Супруненко К. А., Кабакчи А. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 11, № 5, с. 637.
6. Рэнби Б., Рабен Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Под ред. Эмануэля Н. М. М.: Мир, 1978.
7. Горелик В. А., Иванов А. И., Семененко Э. И., Гольдберг В. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 987.
8. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972, с. 166.
9. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
10. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, с. 231.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию:
10.V.1982:

ON THE EFFECT OF DISPERSED OXIDES ON RADIATION-INDUCED OXIDATION OF POLYETHYLENE

Doroshenko V. N., Kabakchi A. M.

Summary

The influence of accelerated electrons on the formation of carbonyl groups in HDPE and LDPE containing 0.1-25 weight % of methylvinyl aerosil, 0.1-20 weight % of aerosil-175 and 0.1-8 weight % of titanium dioxide has been studied by IR-spectroscopy method. Inorganic fillers were shown to promote the radiation-induced oxidation of PE at 5-100 Mrad doses. The complicated dependence of relative yield of carbonyl groups on content and nature of surface of dispersed oxides was found.