

от среднечисленной степени полимеризации

$$\frac{Q}{Q_\infty} = (\bar{P}_n - 1)/\bar{P}_n, \quad (5)$$

где Q_∞ — удельная теплота полимеризации без передатчика цепи.

Необходимость учета поправки (5) при интерпретации данных калориметрии показывает рис. 5. Именно поэтому экспериментальное калориметрическое исследование зависимости скорости полимеризации от концентрации передатчика цепи затруднено взаимной компенсацией роста скорости полимеризации и падением удельной теплоты полимеризации. Следует иметь в виду, что более точная обработка калориметрических кривых требует знания не только суммарной теплоты полимеризации, но и текущей удельной теплоты полимеризации, поскольку при полимеризации \bar{P}_n по различным причинам изменяется.

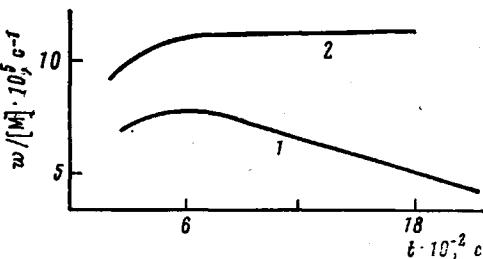


Рис. 5. Зависимость приведенной скорости полимеризации от времени. $[ДАК] = 0,04$ моль/л, 60° , $[тетраметиловый эфир гематопорфирина-IX-Co] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
1 — $Q = Q_\infty$, 2 — $Q = 0,75 Q_\infty$ ($\bar{P}_n = 4$)

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов Б. Р., Бельговский И. М., Пономарев Г. В., Марченко А. П., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 127.
- Смирнов Б. Р., Марченко А. П., Королев Г. В., Бельговский И. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1042.
- Пущаева Л. М., Смирнов Б. Р. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов. Самарканд, 1982, с. 61.
- Марченко А. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978, с. 109.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.II.1985

УДК 541(15+64):543.943

ОКИСЛЕНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПОСТЭФФЕКТЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ

Постников Л. М., Гескенс Ж.

Для стерилизации изделий медицинского назначения из ПП их облучают небольшими дозами (до 10 Мрад) γ -излучения. Как известно [1], при таком облучении в ПП образуются свободные радикалы, часть которых быстро расходуется при комнатной температуре, но значительная часть остается относительно стабильной и регистрируется методом ЭПР в течение многих суток. Такую стабильность радикалов объясняют их локализацией в кристаллической фазе полимера, где низкая реакционная способность обусловлена их малой подвижностью. Если толщина образцов ПП не препятствует диффузии в них кислорода из воздуха, то наблюдаемые спектры ЭПР полностью принадлежат пероксидным микrorадикалам PO_2 . Кинетика гибели таких радикалов подробно описана Рогинским [1], который считает, что локализация PO_2 в кристаллической фазе делает маловероятным их участие в развитии цепей окисления. Однако это мнение не имеет экспериментального подтверждения. Более того, известны факты, когда изделия из ПП после γ -облучения теряли свои меха-

нические свойства при хранении гораздо быстрее необлученных образцов.

Предполагая, что этот процесс утраты полезных свойств связан с послерадиационным окислением ПП, мы провели опыты с измерением поглощения кислорода.

Пленки ПП толщиной 60 мкм готовили прессованием гранулированного ПП производства фирмы «Montefina» (ММ, определенная по характеристической вязкости в тетралине, составляла $9 \cdot 10^4$, степень кристалличности 0,60), экстрагировали ацетоном, удаляли растворитель вакуумированием и после облучения дозой 9 Мрад γ -излучения при комнатной температуре на воздухе помещали в терmostатируемую при 30° манометрическую установку типа Варбурга. Поглощение кислорода пленками из воздуха (в темноте) измеряли непосредственно по изменению высоты столба Δh манометрической жидкости с точностью 0,01 мм. Изменение Δh на 1 мм соответствовало поглощению $2,45 \cdot 10^{-3}$ моль/кг O_2 , поглощение летучих продуктов обеспечивалось специально подобранным цеолитом. Для устранения возможного вклада реакций короткоживущих радикалов измерения начинали через 14 ч (на следующий день) после терmostатирования установки.

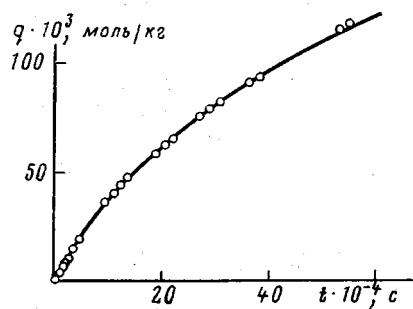


Рис. 1. Кинетическая кривая поглощения кислорода пленками ПП после γ -облучения (точки – эксперимент, кривая – расчет)

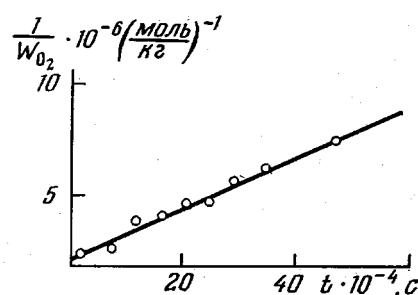
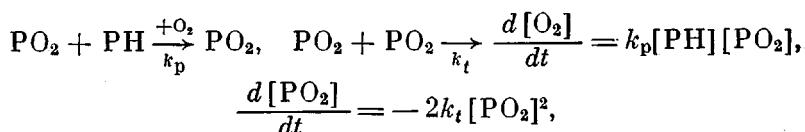


Рис. 2. Анаморфоза кинетической кривой поглощения кислорода в координатах уравнения (3)

Результаты измерений зависимости количества поглощения кислорода q от времени представлены на рис. 1. Как видно, даже через 150 ч после начала измерений скорость поглощения O_2 остается измеримой величиной, хотя к этому времени поглотилось уже более 0,1 моль/кг O_2 . Измеренная методом ЭПР путем сравнения площадей сигналов исследуемых образцов и рубинового эталона исходная концентрация пероксидных радикалов составляла $[PO_2] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Это значит, что за время наблюдения длина цепи окисления составила более $10^{-1}/10^{-3} = 100$ звеньев.

Наблюдаемая кинетика поглощения кислорода хорошо описывается простой теорией постэффекта



где $[PH]$ – концентрация мономерных звеньев ПП.

Решения этой системы (при $t=0$, $[PO_2]=[PO_2]_0$, $[O_2]=0$) имеют вид

$$[PO_2] = \frac{[PO_2]_0}{1 + 2k_t[PO_2]_0 \cdot t} \quad (1)$$

$$[O_2] = \frac{k_p[PH]}{2k_t} \cdot \ln [1 + 2k_t[PO_2]_0 \cdot t] \quad (2)$$

Для обработки кинетических данных рис. 1 полезны дифференциаль-

ные формы уравнения (2)

$$\frac{dt}{d[\text{O}_2]} = \frac{1}{W_{\text{O}_2}} = \frac{1}{k_p[\text{PH}][\text{PO}_2]_0} + \frac{2k_t}{k_p[\text{PH}]} \cdot t \quad (3)$$

$$\ln \frac{1}{W_{\text{O}_2}} = \ln \frac{1}{k_p[\text{PH}][\text{PO}_2]_0} + \frac{2k_t}{k_p[\text{PH}]} [\text{O}_2] \quad (4)$$

$$\frac{1}{W_{\text{O}_2}} = \frac{1}{k_p[\text{PH}][\text{PO}_2]_0} \exp \left\{ \frac{2k_t}{k_p[\text{PH}]} [\text{O}_2] \right\} \quad (5)$$

Кинетические данные рис. 1 в координатах уравнений (3)–(5) пред-

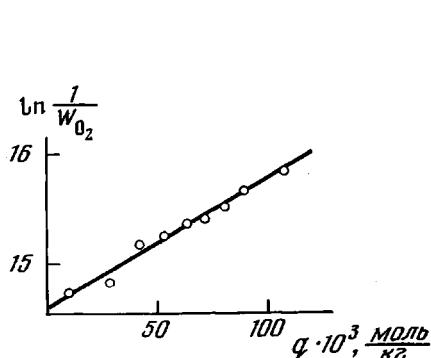


Рис. 3. Анаморфоза кинетической кривой поглощения кислорода в координатах уравнения (4)

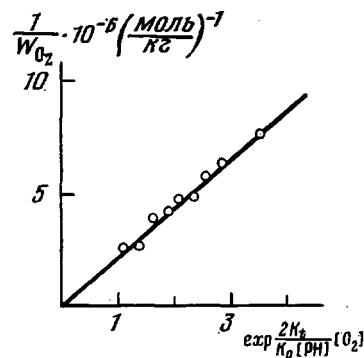


Рис. 4. Анаморфоза кинетической кривой поглощения кислорода в координатах уравнения (5)

ставлены на рис. 2–4. Методом наименьших квадратов находим из рис. 2

$$\frac{1}{k_p[\text{PH}][\text{PO}_2]_0} = 2,214 \cdot 10^6 \text{ кг} \cdot \text{с/моль}, \quad \frac{2k_t}{k_p[\text{PH}]} = 11,82 \text{ кг/моль}$$

из рис. 3

$$\frac{1}{k_p[\text{PH}][\text{PO}_2]_0} = 2,165 \cdot 10^6 \text{ кг} \cdot \text{с/моль}, \quad \frac{2k_t}{k_p[\text{PH}]} = 12,09 \text{ кг/моль}$$

Среднее значение $2k_t/k_p[\text{PH}] = 11,95 \pm 0,14$ кг/моль использовано для построения рис. 4, по данным которого методом наименьших квадратов получено

$$\frac{1}{k_p[\text{PH}][\text{PO}_2]_0} = 2,185 \cdot 10^6 \text{ кг} \cdot \text{с/моль}$$

Среднее значение

$$\frac{1}{k_p[\text{PH}][\text{PO}_2]_0} = (2,188 \pm 0,026) \cdot 10^6 \text{ кг} \cdot \text{с/моль}$$

Найденные значения использованы для определения параметров уравнения (2) $2k_t[\text{PO}_2]_0 = (5,46 \pm 0,13) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ и $\frac{k_p[\text{PH}]}{2k_t} = 0,084 \pm 0,010 \text{ моль/кг}$. Построенная по ним теоретическая кривая на рис. 1 хорошо описывает экспериментально измеряемый постэффект.

Поскольку измеренная начальная концентрация радикалов $[\text{PO}_2]_0 = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$, то при $[\text{PH}] = 23,8 \text{ моль/кг}$ находим: $k_p = (1,9 \pm 0,4) \cdot 10^5 \text{ кг/моль} \cdot \text{с}$ и $2k_t = (5,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} \cdot \text{с}$.

Последняя величина близка к оцененной Рогинским для 25° величине

$2k_t = 4,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль·с, что дополнительно свидетельствует о тождественности процессов, изучаемых в обеих работах, хотя Рогинский исследовал порошок, а не пленку ПП. Сигнал ЭПР также не отличался от регистрируемого в работе [1].

Удалось также впервые зарегистрировать УФ-спектр радикалов PO_2 в пленке ПП при комнатной температуре. На рис. 5, а, кривая 1 приведен УФ-спектр пленки, содержащей $1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг радикалов PO_2 , а кривая 2 — спектр той же пленки после 1,5 ч облучения светом с длиной волны 310 нм и интенсивностью света $I_0 = 1,7 \cdot 10^{-9}$ Эйнштейн/см²·с. Такое облучение уменьшало концентрацию радикалов по меньшей мере на порядок величины. Поэтому, вычитая кривую 2 из кривой 1 на рис. 5, а,

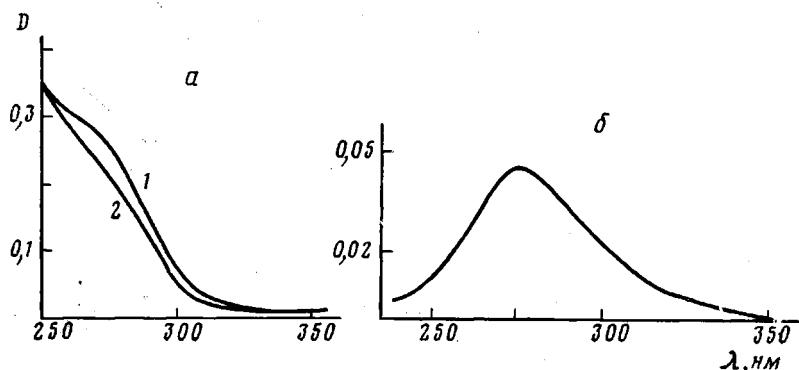


Рис. 5. УФ-спектры поглощения γ -облученной пленки ПП до (1) и после (2) облучения светом с длиной волны 313 нм (а) и разность этих спектров (б), усредненная для двух пленок

находим УФ-спектр радикалов PO_2 (известной концентрации), представленный на рис. 5, б, где усреднены результаты регистрации двух пар исходных спектров. Максимум поглощения света этими радикалами приходится на 275 нм, и поглощение остается измеримым до 350 нм. Коэффициент экстинкции в максимуме поглощения составляет $1 \cdot 10^4$ л/моль·см, т. е. предельно большую из известных величин для пероксидных радикалов. Это значит, что наблюдаемый спектр практически свободен от примесей.

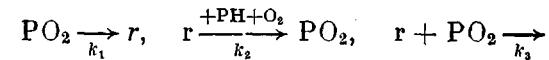
Примерно трехкратное превышение измеренной величины коэффициента экстинкции над ее известными значениями для пероксидных радикалов в застеклованных растворах или в газовой фазе, вероятно, связано с тем, что в нашем случае радикалы локализованы в кристаллической матрице, которая, как известно, может сильно влиять на интенсивность спектральных линий.

Таким образом, длинные цепи окисления в γ -облученном ПП проявляются с достоверностью. Что же касается кинетических параметров k_p и k_t этого процесса, то наблюдаемые их величины, как правильно отмечает Рогинский, свидетельствуют о неэлементарном характере описываемых ими реакций.

Особенно наглядно это проявляется в величине константы скорости k_t , обрыва кинетической цепи, неприемлемо большой для сближения макрорадикалов по механизму физической диффузии в кристаллической фазе [2]. Вопрос о природе больших величин k_t в твердых полимерах достаточно широко обсужден в литературе [3], и наименее противоречивым вариантом его объяснения считаем допущение [3] о том, что квадратичная гибель макрорадикалов в действительности представляет собой реакцию взаимодействия макрорадикалов с высокоподвижными низкомолеку-

лярными радикалами r , которые образуются при мономолекулярном распаде макрорадикалов. Это допущение объясняет и большую величину [4] энергии активации k_t , нехарактерную для диффузии и бимолекулярных реакций взаимодействия радикалов. К настоящему времени известен уже ряд конкретных примеров отщепления низкомолекулярных радикалов от пероксидных макрорадикалов [3].

Рассмотрим, как изменится вид теоретических закономерностей постэффекта при соответствующей замене определяющих его реакций



$$\frac{d[\text{PO}_2]}{dt} = -k_1[\text{PO}_2] + k_2[r] - k_3[r][\text{PO}_2]$$

$$\frac{d[r]}{dt} = k_1[\text{PO}_2] - k_2[r] - k_3[r][\text{PO}_2] = 0,$$

$$[r] = \frac{k_1[\text{PO}_2]}{k_2 + k_3[\text{PO}_2]}, \quad \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[r]$$

Решения этой системы (при $t=0 [\text{PO}_2]=[PO_2]_0, [\text{O}_2]=0$) имеют вид

$$\frac{k_2}{k_1 k_3} \cdot \left[\frac{1}{[\text{PO}_2]_0} - \frac{1}{[\text{PO}_2]} \right] + \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{[\text{PO}_2]}{[\text{PO}_2]_0} = -2t \quad (6)$$

$$2t - \frac{k_2}{k_3} \cdot \frac{1}{k_1[\text{PO}_2]_0} \cdot \left(\exp \left\{ \frac{2k_3}{k_2} [\text{O}_2] \right\} - 1 \right) = \frac{1}{k_1} \cdot \frac{2k_3}{k_2} [\text{O}_2] \quad (7)$$

Удобно рассмотреть дифференциальную форму уравнения (7)

$$\frac{dt}{d[\text{O}_2]} = \frac{1}{W_{\text{O}_2}} = \frac{k_3}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1[\text{PO}_2]_0} \cdot \exp \left\{ \frac{2k_3}{k_2} [\text{O}_2] \right\} \quad (8)$$

Если обозначить $k_t=k_p[\text{PH}]$ и $2k_3/k_2=2k_t/k_p[\text{PH}]$, то она имеет вид

$$\frac{1}{W_{\text{O}_2}} = \frac{k_t}{k_p^2 [\text{PH}]^2} + \frac{1}{k_p [\text{PH}] [\text{PO}_2]_0} \cdot \exp \left\{ \frac{2k_t}{k_p [\text{PH}]} [\text{O}_2] \right\}, \quad (9)$$

т. е. отличается от уравнения (5) только постоянным членом, величина которого, судя по рис. 4, мала и скрыта в ошибке эксперимента. Действительно, из оцененных выше величин k_p и k_t находим: $k_t/k_p^2[\text{PH}]^2 = -1,3 \cdot 10^4$ кг/с·моль, а метод наименьших квадратов дает из рис. 4 для той же величины значение $2,5 \cdot 10^4$ кг/с·моль. В пределах ошибки эксперимента решения, выражаемые уравнениями (2) и (7), неразличимы.

Таким образом, в данном случае получили доказательство кинетической неразличимости двух рассмотренных схем механизма постэффекта. Это является, на наш взгляд, достаточным основанием для предпочтения схемы с распадом макрорадикалов, в которой величины кинетических параметров отличаются ясным физическим смыслом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Ярков С. П., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1241.
2. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 95.

3. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1982, т. 51, № 3, с. 361.
4. Давыдов Е. Я., Марголин А. Л., Парийский Г. Б., Постников Л. М., Топтыгин Д. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 6, с. 1475.

Институт химической физики
АН СССР
Брюссельский свободный
университет, Бельгия

Поступила в редакцию
20.II.1985

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ХРАНЕНИЯ ИСХОДНЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК НА ДЕФОРМАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

Баранов А. О., Прут Э. В., Ениколопян Н. С.

Проблема создания высокопрочных и высокомодульных полимерных материалов привлекает внимание многих исследователей [1–3]. Проведенные исследования [4, 5] показали, что методом двухстадийной ориентационной вытяжки в изотермических условиях удается получать высокориентированные полипропиленовые пленки, имеющие модуль упругости при растяжении ~ 30 ГПа, что составляет 60–90% предельного значения модуля упругости кристаллической решетки ПП [6].

В литературе имеются некоторые данные о физико-механических свойствах ориентированных пленок, о влиянии на эти свойства условий ориентации, структуры и свойств исходных изотропных материалов. Однако практически отсутствуют данные о влиянии хранения исходных пленок ПП на деформативные свойства ориентированных образцов, полученных из указанных пленок. Помимо научного интереса это имеет практическое значение, поскольку обычно исходные пленки хранятся в течение некоторого времени до проведения ориентационной вытяжки.

Данная проблема возникла в процессе исследований физико-механических свойств предельно ориентированных пленок ПП, полученных из пленок (заготовок), хранившихся различное время (более двух лет). В работе рассматривается изменение деформативных свойств исходных изотропных пленок ПП в зависимости от времени хранения и механических свойств ориентированных образцов, полученных из состарившихся пленок.

Исходным материалом для получения высокоориентированных пленок служила рукавная пленка, полученная методом экструзии с раздувом изотактического ПП. Характеристики исходного материала описаны ранее [4]. Ориентационную вытяжку проводили в две стадии: на первой стадии образцы в виде лодаток шириной 5 мм и длиной рабочей части 35 мм вытягивали до кратности вытяжки $\sim 8,0$, на второй стадии полученные ориентированные пленки с длиной рабочей части 35–50 мм вытягивали до предельной кратности вытяжки. Температура вытяжки составляла 145°, скорость движения зажимов 20 мм/мин. Кратность вытяжки ориентированных пленок определяли двумя способами – по смещению рисок, напесенных на образец перед растяжением λ_1 , и по изменению поперечного сечения образца в процессе вытяжки λ_2 . При вытяжке измеряли модуль упругости E^{145° , предел текучести $\sigma_t^{145^\circ}$ и предел plasticности $\sigma_p^{145^\circ}$ изотропных пленок при температуре вытяжки. Механические свойства ориентированных пленок ПП определяли на разрывной машине «Инстрон-1122» по истечении 1–2 сут после их получения. Модуль упругости при растяжении E находили из начального наклона (при $\varepsilon \sim 0,45\%$) диаграммы напря-