

УДК 541(15+64):542.943:539.3

© 1990 г. В. С. Замиралов, [С. Г. Кирюшкин], И. Г. Китина,
И. М. Пискарев, В. К. Скубин, Г. С. Харитонова

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНГИБИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ, ИНИЦИИРОВАННОМ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В процессе радиационного окисления ПЭ ингибитор препятствует изменению исходных механических характеристик в течение времени τ , которое изменяется обратно пропорционально мощности дозы излучения. При радиационном окислении ПЭ в течение времени $t > \tau$ относительное удлинение при разрыве уменьшается прямо пропорционально t или поглощенной дозе. Время $t_{0.5}$, соответствующее уменьшению относительного удлинения в 2 раза, зависит от мощности дозы в соответствии с уравнением $t_{0.5} - \tau = QP^{-0.5}$, где Q – коэффициент пропорциональности, зависящий от констант скоростей реакций продолжения и обрыва цепи, выхода кислородсодержащих групп в реакции продолжения цепи.

Для модификации ПЭ используют ионизирующую излучение, в результате чего происходит изменение физико-механических свойств исходного материала [1–3]. Модификация полиолефинов в присутствии кислорода приводит к его окислению, глубина которого зависит от продолжительности облучения, мощности дозы, размера образца, присутствия ингибитора [4–6]. В данной работе будет рассмотрено изменение механических свойств ингибирированного ПЭ на воздухе под действием рентгеновского излучения различной мощности дозы.

В работе использовали образцы ПЭНП марки «Стамиллан 3200» толщиной 0,35 и 1,0 мм, полученные путем экструзии и содержащие сажу и 0,3% эфира 3,5-ди-тет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и диэтиленгликоля (Ирганакс 1010). Степень кристалличности ПЭНП составила 38%, плотность 0,93 г/см³, показатель текучести 0,35.

Образцы подвергали воздействию рентгеновского излучения с верхней границей тормозного спектра 70 кэВ. Мощность поглощенной дозы излучения, используемая для облучения, имела значения 0,27–20 Гр/с. Облучение проводили на воздухе при 333 К.

Измерение механических свойств стандартных образцов ПЭНП с размером рабочей части 18×5 мм проводили на разрывной машине «Инстрон» при скорости растяжения 10 см/мин. Для характеристики изменения относительного удлинения в процессе окисления при разных мощностях доз излучения использовали время $t_{0.5}$, соответствующее уменьшению относительного удлинения ε по сравнению с исходными ε_0 в 2 раза. Накопление карбонильных групп в процессе окисления ПЭ регистрировали на ИК-спектрометре «Specord M-80» по полосе, соответствующей колебаниям групп $C=O$ ($\nu = 1725 \text{ см}^{-1}$). Изменение концентрации ингибитора при облучении контролировали на спектрометре «Specord UV-VIS» по полосе поглощения 265 нм.

Гель-фракцию ПЭНП определяли путем измерения пенетрации пуансона, создающего давление 0,1 МПа, в исследуемый материал при нагревании ПЭ от 20° до 300° со скоростью 10 К/мин с помощью термомеханического анализатора модели 943 фирмы «Du Pont Instruments» [7].

На рис. 1 показаны кривые растяжения ПЭ в координатах напряжение – степень вытяжки λ в процессе радиационного окисления. В начале радиационного окисления происходит уменьшение как σ , так и λ . Дальнейшее окисление ПЭ практически не приводит к изменению предельного напряжения при разрыве, тогда как значение λ уменьшается. Кривые

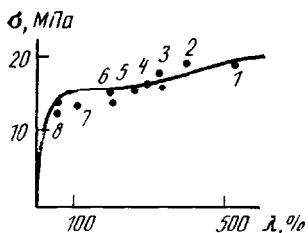


Рис. 1

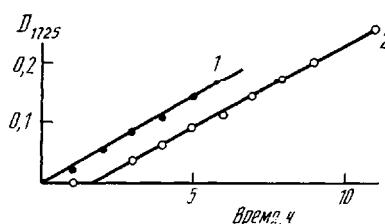


Рис. 2

Рис. 1. Кривые растяжения образцов ингибирированного ПЭ толщиной 1 мм, $P=2000$ рад/с. Цифры у кривой растяжения – значения длительности радиационного окисления: 1,5 (1), 4 (2), 5 (3), 5,5 (4), 6 (5), 8 (6), 15 (7) и 23 ч (8)

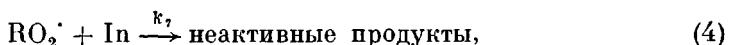
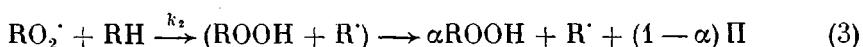
Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы поглощения в ИК-спектре при 1725 см^{-1} для образцов ПЭ толщиной 0,01 мм без ингибитора (1) и в его присутствии (2). $P=1000$ рад/с

растяжения для радиационно-окисленного ПЭ в пределах ошибки опыта повторяют кривую растяжения исходного неокисленного ПЭ, но до меньших значений (рис. 1).

Изменение физико-механических свойств ПЭ в процессе радиационного окисления связано с изменением его химического состава. Действительно, под действием рентгеновского излучения в ПЭ накапливаются карбонильные группы как в присутствии, так и в отсутствие ингибитора (рис. 2). Накопление карбонильных групп в отсутствие ингибитора происходит прямо пропорционально времени облучения, что согласуется с кинетическими уравнениями, описывающими радиационное окисление полиолефинов [6, 8]. В полимере, содержащем ингибитор, накопление кислородсодержащих групп происходит с задержкой (рис. 2), связанный с участием молекул добавки в реакции обрыва цепи и уменьшением скорости поглощения кислорода [4]. За 2 ч радиационного окисления ПЭ, содержащего ингибитор, концентрация последнего уменьшается практически до нуля, о чем свидетельствует исчезновение полосы поглощения в УФ-области (265 нм). Скорость накопления карбонильных групп после израсходования ингибитора становится близкой к скорости накопления групп $\text{C}=\text{O}$ при облучении ПЭ в отсутствие ингибитора (рис. 2). Содержание гель-фракции увеличивается как \sqrt{tP} .

На рис. 3 и 4 показано изменение относительного удлинения для образцов ПЭ толщиной 0,35 и 1 мм в присутствии ингибитора от времени облучения при разных мощностях поглощенной дозы рентгеновского излучения. Уменьшение мощности дозы от 1000 до 27 рад/с приводит к увеличению периода индукции окисления τ , когда практически не наблюдается изменение относительного удлинения. После периода индукции τ относительное удлинение уменьшается прямо пропорционально времени облучения. Для объяснения полученных закономерностей рассмотрим схему последовательностей реакций, описывающих ингибирированное и неингибирированное окисление.

Случай 1. Кинетические цепи окисления полимера обрываются на молекулах ингибитора. Окисление полимера в присутствии ингибитора можно представить следующими основными реакциями [6, 8]:



где k_1 , k_2 , k_3 – константы скоростей реакций продолжения и обрыва цепи; $w_{\text{ин}} = fP$ – скорость образования свободных радикалов, пропорциональная мощности дозы излучения P ; f_1 и α – выход свободных радикалов и

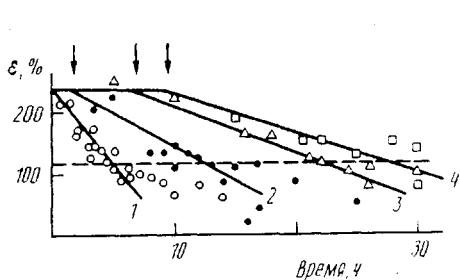


Рис. 3

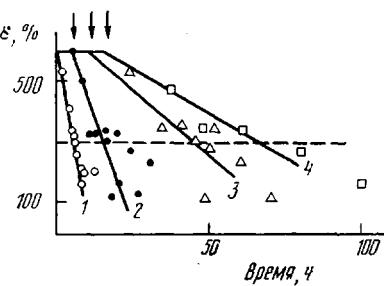


Рис. 4

Рис. 3. Изменение относительного удлинения при разрыве ε ингибионных образцов ПЭ толщиной 0,35 мм от времени радиационного окисления, инициированного рентгеновским излучением мощностью поглощенной дозы 1000 (1), 166 (2), 55 (3) и 27 рад/с (4). Стрелкой показаны значения периода индукции τ

Рис. 4. Изменение относительного удлинения при разрыве ε ингибионных образцов ПЭ толщиной 1 мм от времени радиационного окисления, инициированного рентгеновским излучением мощностью поглощенной дозы 2000 (1), 330 (2), 55 (3) и 27 рад/с (4)

гидропероксидных групп соответственно в реакциях (1) и (3); Π – кислородсодержащие группы; In – молекула ингибитора.

В случае стационарного режима окисления ПЭ скорость реакции гибели цепи равна скорости инициирования ($k_1[\text{RO}_2^*][\text{In}] = w_{\text{ин}}$), стационарная концентрация радикалов

$$[\text{RO}_2^*] = fP(k_1[\text{In}])^{-1},$$

а период индукции окисления

$$\tau = [\text{In}]_0/w_{\text{ин}} = [\text{In}]_0(fP)^{-1} \quad (5)$$

Механическая прочность ПЭ при окислении уменьшается в результате разрыва макромолекулы при инициированном распаде гидропероксидных групп в реакции продолжения цепи (3) [6, 9]. Относительное удлинение при разрыве окисленных образцов ПЭ, как и прочность при разрыве, будет пропорционально концентрации карбонильных групп [6, 9], образовавшихся в реакции (3)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - A[\Pi], \quad (6)$$

где A – коэффициент пропорциональности.

Скорость накопления кислородсодержащих групп при радиационном окислении ингибионного ПЭ зависит от мощности дозы согласно уравнению

$$w_{\text{ин}} = (1-\alpha)k_2[\text{RO}_2^*][\text{RH}] = (1-\alpha)k_2(k_1[\text{In}])^{-1}[\text{RH}]fP, \quad (7)$$

а концентрация групп C=O

$$[\Pi] = (1-\alpha)k_2(k_1[\text{In}])^{-1}[\text{RH}]fPt = BPt, \quad (8)$$

где B – коэффициент пропорциональности.

Подставляя в формулу (6) уравнение (8), находим выражение для изменения относительного удлинения при разрыве ингибионных образцов ПЭ от времени окисления и мощности дозы излучения

$$\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{ABPt}{\varepsilon_0} \quad (9)$$

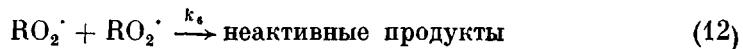
Отсюда время, соответствующее изменению механических свойств ПЭ в ~ 2 раза, равно

$$t_{0,5} = 0,5\varepsilon_0(ABP)^{-1} \quad (10)$$

или

$$\lg(t_{0,5}) = \lg(0,5\varepsilon_0/AB) - \lg P \quad (11)$$

Случай 2. Обрыв кинетических цепей окисления полимера происходит при рекомбинации пероксидных радикалов. Квадратичный обрыв цепей окисления при радиационно-химическом окислении полиолефинов наблюдается как в отсутствие ингибиторов [1–3], так и в их присутствии [4], когда скорость реакции (4) значительно меньше скорости реакции (12) ($k_6[\text{RO}_2]^2 \gg k_7[\text{In}][\text{RO}_2]$).



Тогда стационарная концентрация пероксидных радикалов $[\text{RO}_2] = (fP/k_6)^{0.5}$, и уравнение (8) для концентрации продуктов окисления ПЭ преобразуется к виду

$$[\Pi] = (1-\alpha) k_2 (k_6)^{-0.5} [\text{RH}] (fP)^{0.5} = CP^{0.5} t, \quad (13)$$

где C – коэффициент пропорциональности.

С учетом уравнений (6) и (13) получаем формулы для времени изменения ε в 2 раза при радиационном окислении

$$t_{0.5} = 0.5 \varepsilon_0 (AC)^{-1} P^{-0.5} \quad (14)$$

или после логарифмирования

$$\lg(t_{0.5}) = \lg(0.5 \varepsilon_0 / AC) - 0.5 \lg P \quad (15)$$

В случае радиационного окисления полиолефинов в присутствии ингибитора, когда кинетические цепи окисления обрываются в реакции (12), изменение концентрации In во время радиационного окисления, согласно работе [4], можно описать уравнением

$$\ln([\text{In}]_0 / [\text{In}]) = k_7 (k_6)^{0.5} w_{\text{ин}}^{0.5} t \quad (16)$$

В этом случае время достижения критической концентрации ингибитора, ниже которой влияние In на окисление полимера отсутствует, равно

$$t_{\text{кр}} = C_{\text{кр}} (fP)^{-0.5}, \quad (17)$$

где $C_{\text{кр}}$ – коэффициент пропорциональности.

Как видно из рис. 3 и 4, относительное удлинение при разрыве после периода индукции τ уменьшается прямо пропорционально времени окисления в соответствии с уравнениями (6), (8) и (13), т. е. изменение ε не противоречит уравнениям, полученным в предположении окисления ПЭ для случаев 1 или 2. Для выяснения границ использования уравнений (5)–(17), описывающих процесс радиационного окисления в соответствии со случаями 1 и 2, рассмотрим влияние мощности дозы на период индукции τ и $t_{0.5}$.

На рис. 5 и 6 показано изменение $\lg t_{0.5}$, $\lg \tau$ и $\lg(t_{0.5} - \tau)$ (уравнения (5), (11) и (15)) от логарифма мощности рентгеновского излучения. Наклон прямой в координатах $\lg \tau - \lg P$ близок к единице, тогда как наклон графика зависимости $\lg t_{0.5}$ от $\lg P$ составляет ~ 0.5 . По-видимому, при времени окисления $t \leq \tau$ радиационное окисление ингибионных образцов ПЭ описывается уравнениями (1)–(4) (случай 1), при этом концентрация карбонильных групп, образовавшихся в реакции (3), незначительна, и уменьшение прочностных свойств ПЭ наблюдать не удается.

После окончания периода индукции τ накопление групп $\text{C}=\text{O}$ при радиационном окислении ПЭ происходит согласно уравнению (13) (случай 2), а изменение механических свойств подчиняется уравнениям (14) и (15) (рис. 5). С учетом того, что радиационное окисление ПЭ до времени $t \leq \tau$ практически не приводит к изменению ε , уравнение (15) можно представить в виде

$$\lg(t_{0.5} - \tau) = \lg(0.5 \varepsilon_0 / AC) - 0.5 \lg P \quad (18)$$

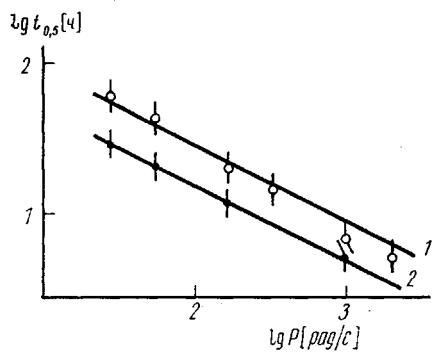


Рис. 5

Рис. 5. Изменения $\lg t_{0.5}$ от логарифма мощности поглощенной дозы рентгеновского излучения. Толщина образцов 1 (1) и 0,35 мм (2)

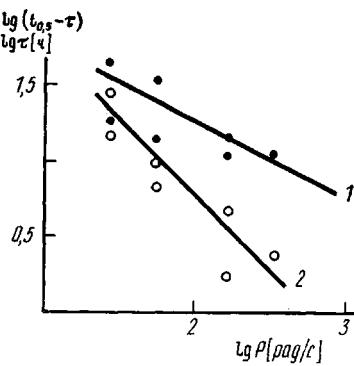


Рис. 6

Рис. 6. Изменения $\lg(t_{0.5}-\tau)$ (1) и $\lg\tau$ (2) от логарифма мощности поглощенной дозы рентгеновского излучения. В пределах ошибки измерений разница в толщине образцов не проявляется

Как видно из рис. 6 (прямая 1), экспериментальные данные также хорошо спроямляются в координатах уравнения (18), так как значения τ составляют $<10-30\%$ от значений $t_{0.5}$.

Таким образом, изменение механических свойств ингибионных образцов ПЭ в начале радиационного окисления описывается уравнениями, соответствующими окислению полиолефинов в присутствии ингибитора (случай 1). При этом скорость поглощения кислорода, накопление кислородсодержащих групп и изменение физико-механических свойств образцов ПЭ незначительны, и из-за недостаточной чувствительности используемых методов не удается регистрировать происходящие процессы. После уменьшения концентрации ингибитора в процессе окисления до некоторой критической концентрации или его полного израсходования уменьшение прочностных характеристик описывается уравнениями неингибионного окисления (случай 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чарзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 148.
- Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972. С. 325.
- Пикаев А. Р. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М., 1987. С. 162.
- Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 554.
- Быков Е. В., Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1347.
- Далинкевич А. А., Кирюшин С. Г., Шемаров Ф. В., Шляпников Ю. А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 249.
- Тейтельbaum Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. С. 231.
- Кирюшин С. Г., Далинкевич А. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1453.
- Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 252.

Научно-исследовательский институт
ядерной физики при Московском
государственном университете
им. М. В. Ломоносова

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова АН СССР

Поступила в редакцию
26.07.89

V. S. Zamiralov, S. G. Kiryushkin, I. G. Kitina, I. M. Piskarev,
V. K. Skubin, G. S. Kharitonova

CHANGE OF MECHANICAL PROPERTIES OF INHIBITED
POLYETHYLENE SAMPLES IN THE COURSE OF OXIDATION
INITIATED WITH X-RAYS

S u m m a r y

In the course of radiation-induced oxidation of PE an inhibitor prevents the change-of initial mechanical characteristics during τ time being reversely proportional to the power of the irradiation dose. For time $t > \tau$ the relative tensile elongation is decreased directly proportional to t and absorbed dose. Time $t_{0.5}$ corresponding to two-fold decrease of the relative elongation depends on the dose power P as: $t_{0.5} - \tau = Q \cdot P^{-0.5}$, where Q is a coefficient dependent on rate constants of chain propagation and termination and on the yield of oxygen-containing groups in the chain propagation reaction.