

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (B) 33

1991

№ 12

УДК 541(64+15) : 542.943

© 1991 г. А. А. Далинкевич, С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ ДОЗЫ НА ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ

Определены основные параметры радиационного окисления ПЭНП (пленок, пластина) в диффузионном режиме с учетом протекания реакции как по нулевому (в приповерхностном слое), так и по первому порядку относительно концентрации O_2 (во внутренней области полимера). Распределение продуктов окисления состоит из двух участков горизонтального и наклонного. Во внутренней области полимера обнаружены сильные отклонения экспериментальных данных от результатов формально-кинетического расчета. Согласно этому расчету, параметр $\lambda = (k_b/D)^{0.5}$, характеризующий наклон распределения (k_b — эффективная константа окисления во внутренней области полимера, D — коэффициент диффузии O_2), в изученном интервале мощностей поглощенных доз должен был бы изменяться в 10–100 раз. Найдено, что λ изменяется не более чем в 2,5 раза. Причины отклонений экспериментальных данных от расчета, сделанного на основании общепринятой схемы окисления, связываются с участием в реакции обрыва кинетических цепей окисления низкомолекулярных радикалов, образующихся под действием излучения.

Радиационное окисление толстых пластин ПЭ протекает в диффузионном режиме и приводит к возникновению концентрационных профилей продуктов окисления в полимерном образце [1–3]. Задача настоящей работы — теоретическое и экспериментальное изучение влияния мощности поглощенной дозы (соответственно скорости инициирования) на закономерности и основные параметры радиационного окисления ПЭ в диффузионном режиме.

Решение диффузионно-кинетических уравнений [2–5], учитывающих протекание реакции окисления, позволяет найти функцию, описывающую распределение концентрации кислорода и продуктов окисления в полимерном образце конечной толщины. При изучении радиационного окисления ПЭ в кинетическом режиме было найдено [3], что реакция окисления может иметь как нулевой, так и первый порядок по кислороду. Поэтому представляло интерес рассмотреть диффузионно-кинетические уравнения окисления ПЭ с учетом протекания реакции как по нулевому, так и по первому порядку относительно кислорода и сравнить результаты этого рассмотрения с экспериментом. Так как продолжительность облучения образца на несколько порядков больше времени насыщения его кислородом, можно рассматривать стационарное решение диффузионно-кинетического уравнения.

I. Скорость поглощения кислорода не зависит от концентрации O_2 (приповерхностная область полимера). В этом случае скорость обрыва цепи окисления на пероксидных радикалах выше, чем на алкильных, и скорость поглощения кислорода w_0 составляет [3]

$$w_0 = k_2 (2k_b)^{-0.5} w_n^{0.5}, \quad (1)$$

где k_2 и k_b — константы скорости реакций продолжения $(RO_2^\cdot + RH)$ и квадратичного обрыва цепи $(RO_2^\cdot + RO_2^\cdot)$; w_n — скорость инициирования,

пропорциональная мощности дозы P , f — эффективность инициирования. Скорость поглощения O_2 и скорость накопления продуктов окисления, например карбонильных групп, при радиационном окислении ПЭ связаны зависимостью [3]

$$w_{0 > C=O} = \beta_{> C=O} w_0 = \beta_{> C=O} k_2 (2k_6)^{-0.5} [RH] (fP)^{0.5} \quad (1a)$$

Здесь $\beta_{> C=O}$ — выход групп $>C=O$ на 1 моль поглощенного O_2 . Интегрируя зависимость (1а), получаем линейную зависимость концентрации карбонильных групп от времени облучения t и соответственно от поглощенной дозы $\theta = Pt$

$$[>C=O] = \beta_{> C=O} w_0 t = \beta_{> C=O} k_2 (2k_6)^{-0.5} [RH] f^{0.5} p^{-0.5} \theta \quad (1b)$$

Как видно из рис. 1, кинетические зависимости $[>C=O] - \theta$ представляют собой прямые линии, наклон которых уменьшается с ростом мощности дозы, т. е. уравнения (1а) и (1б) находятся в хорошем согласии с экспериментом. Скорость накопления карбонильных групп $w_{0 > C=O}$ рассчитывали по наклону прямых (рис. 1).

Если мощность дозы $P > 2,08 \text{ Гр/с}$, то, как видно из рис. 1, наклон прямой $[>C=O] - \theta$ перестает зависеть от мощности дозы, что соответствует линейной зависимости $w_{0 > C=O}$ от P

$$w_{0 > C=O} = bP, \quad (1b)$$

где b — коэффициент пропорциональности. Причины смены порядка реакции по мощности дозы могут быть различными и анализировались в работе [6], где было сделано заключение о преимущественном вкладе линейного обрыва кинетических цепей. Для настоящей работы, как будет показано ниже, важен сам факт, что $w_{0 > C=O}$ может иметь порядок по мощности дозы 0,5 ($P \leq 2 \text{ Гр/с}$) или 1 ($P > 2,08 \text{ Гр/с}$).

Диффузионно-кинетическое уравнение окисления протяженной пластины будет иметь вид [7]

$$D \frac{d^2 [O_2]}{dx^2} = w_0, \quad (2)$$

где x — расстояние от поверхности образца, D — коэффициент диффузии кислорода. Решив уравнение (2) при граничных условиях

$$[O_2] = [O_2]_0, \quad x=0; \quad (d[O_2]/dx) = 0, \quad x=L \quad (3)$$

(L — толщина образца), находим распределение кислорода по глубине образца

$$[O_2] = [O_2]_0 - w_0 D^{-1} (0.5Lx - 0.5x^2) \quad (4)$$

Пока в центре образца $[O_2]$ не станет равной нулю, скорость окисления, отнесенная к единице поверхности образца, будет равна

$$w_s = -D (d[O_2]/dx)_{x=0} = 0.5L\rho w_0 \quad (5)$$

Здесь ρ — плотность полимера.

В случае образца определенной толщины существует область концентраций O_2 , в которой отклонения от нулевого порядка достаточно малы ($< 10\%$) и область, в которой малы отклонения от первого порядка, а также переходная область, в которой порядок реакции изменяется от 0 до 1 (рис. 2). Для упрощения задачи можно принять, что скорость окисления меняет порядок по кислороду не в интервале концентраций, а при некоторой фиксированной условной концентрации кислорода, равной $[O_2]_1$; при этом переходная область стягивается в точку (рис. 2). При таком

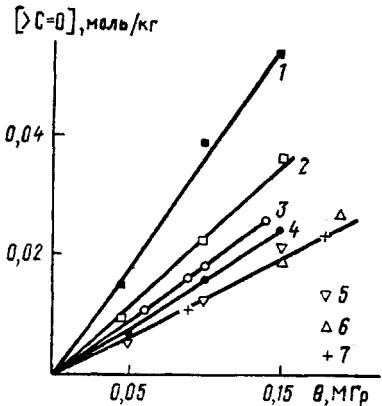


Рис. 1

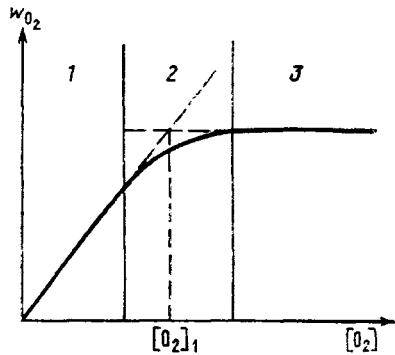


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика накопления карбонильных групп в пленках ПЭ (80 ± 10 мкм) при радиационном окислении. Мощность дозы $0,31$ (1); $0,83$ (2); $1,75$ (3); $2,08$ (4); $9,5$ (5); $20,8$ (6) и 50 Гр/с (7)

Рис. 2. Зависимость скорости окисления w_{O_2} от концентрации кислорода в полимере: 1 и 3 – области первого и нулевого порядка w_{O_2} по концентрации O_2 , 2 – переходная область

подходе концентрация кислорода с ростом расстояния от поверхности будет уменьшаться по параболическому закону (4) (скорость же окисления при этом будет постоянна и равна w_0) до тех пор, пока на некотором расстоянии от поверхности l_1 не станет равной некоторой концентрации $[O_2]_1$, при которой $[R^\cdot] \gg [RO_2^\cdot]$ и скорость окисления w_1 имеет первый порядок по $[O_2]$

$$w_1 = k_b [O_2], \quad x \geq l_1, \quad [O_2] \leq [O_2]_1 \quad (6)$$

где k_b – эффективная константа скорости поглощения кислорода во внутренних слоях полимера. Отсюда следует, что на расстоянии от поверхности $x=l_1$ (в переходной точке) скорости процессов окисления, идущих по нулевому ($x \leq l_1$) и первому порядку ($x \geq l_1$) относительно кислорода, равны между собой

$$w_0 = w_1 = k_b [O_2]_1 \quad (7)$$

Выражение для концентрации $[O_2]_1$ можно получить из формулы (4) при $x=l_1=0,5L$

$$[O_2]_1 = [O_2]_0 - w_0 D^{-1} l_1^2 / 2 \quad (8)$$

II. Скорость поглощения кислорода изменяется пропорционально концентрации O_2 (внутренняя область полимера, $x > l_1$, $[O_2] < [O_2]_1$, $[R^\cdot] \gg [RO_2^\cdot]$). На достаточно большом удалении от поверхности, когда $x > l_1$, $[O_2] < [O_2]_1$, $[R^\cdot] \gg [RO_2^\cdot]$, обрыв цепей окисления происходит при рекомбинации алкильных радикалов. Скорость окисления в этом случае будет пропорциональна $[O_2]$ [3]

$$w_1 = k_1 (2k_4)^{-0.5} = w_0^{0.5} [O_2] = a_1 P^{0.5} [O_2], \quad (9)$$

где k_1 , k_4 – константы реакций продолжения ($R^\cdot + O_2$) и обрыва цепи ($R^\cdot + R^\cdot$) на радикалах R^\cdot , $a_1 = k_1 (2k_4)^{0.5} f^{0.5}$. Можно допустить, что в рассматриваемой области скорость окисления может также иметь (например, при линейной гибели кинетической цепи) и первый порядок по мощности дозы

$$w_1 = b_1 P [O_2] \quad (9a)$$

(b_1 – коэффициент пропорциональности). Из сравнения выражений (6), (9) и (9a) видно, что эффективная константа окисления внутренних слоев полимера k_b может быть пропорциональна либо корню квадратному

из мощности дозы, либо мощности дозы в первой степени, в зависимости от механизма реакции.

В этой области диффузионно-кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{d^2[\text{O}_2]}{dx^2} = k_b[\text{O}_2] \quad (10)$$

При граничных условиях $x=l_1 [\text{O}_2]=[O_2]_1$; $x=0,5L$, $(d[\text{O}_2]/dx)=0$ решение уравнения (10) дает распределение концентрации кислорода во внутренней области образца

$$[\text{O}_2] = \frac{[\text{O}_2]_1 \operatorname{ch}[\lambda(0,5L-x)]}{\operatorname{ch}[\lambda(0,5L-l_1)]}, \quad (11)$$

где $\lambda=(k_b/D)^{0,5}$. Для достаточно толстых образцов, когда можно принять $L \rightarrow \infty$, получаем

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_1 \exp[-\lambda(x-l_1)] \quad (12)$$

После логарифмирования уравнение (12) примет вид

$$\lg [\text{O}_2] = \lg [\text{O}_2]_1 - \lambda(x-l_1)/2,3 \quad (13)$$

Аналогичные формулы описывают распределения кислородсодержащих групп (КСГ) $\text{C}=\text{O}$, OH , OOH

$$\lg c = \lg c_0 - \lambda_r(x-l_1)/2,3, \quad (14)$$

где c_0 — концентрация КСГ в поверхностном слое толщиной $\leq l_1$; $\lambda_r = \beta^{0,5}\lambda = (\beta k_b/D)^{0,5}$, β — выход определенных кислородсодержащих групп на 1 моль кислорода. Отсюда ясно, что для O_2 и различных КСГ параметры β различны.

Поверхностная скорость окисления $w_{1,s} = -D(d[\text{O}_2]/dx)_{x=l_1}$ и массовая скорость окисления $w_{1,m}$ во внутренней области образца толщиной L соответственно равны

$$w_{1,s} = (Dk_b)^{0,5}[\text{O}_2]_1 \rho \operatorname{th}[\lambda(0,5L-l_1)] \quad (15)$$

$$w_{1,m} = (Dk_b)^{0,5}[\text{O}_2]_1 \operatorname{th}[\lambda(0,5L-l_1)] (0,5L-l_1)^{-1} \quad (16)$$

Полная скорость окисления образцов толщиной $L > 2l_1$ будет равна сумме скоростей в поверхностном (w_0 , $x \leq l_1$) и внутреннем (w_1 , $x \geq l_1$) слоях с учетом соотношения толщин (масс) этих слоев

$$w_m(L) = \frac{l_1}{0,5L} w_0 + \frac{0,5L-l_1}{0,5L} \frac{(Dk_b)^{0,5}[\text{O}_2]_1 \operatorname{th}[\lambda(0,5L-l_1)]}{0,5L-l_1} \quad (17)$$

Учитывая, что при $x=l_1$ $w_0 = k_b[\text{O}_2]_1$ и $\lambda = (k_b/D)^{0,5}$, получаем

$$w_m(L) = l_1 w_0 (0,5L)^{-1} + w_0 \operatorname{th}[\lambda(0,5L-l_1)] (0,5L\lambda)^{-1} \quad (18)$$

Как видно из формул (17) и (18), при $0,5L \rightarrow l_1$ скорость реакции $w_m(L) \rightarrow w_0$ при $L \rightarrow \infty$ $w_m(L) \rightarrow 0$. Аналогично получаем выражение для w_s , как функции толщины образца

$$w_s = l_1 \rho w_0 + (Dk_b)^{0,5}[\text{O}_2]_1 \rho \operatorname{th}[\lambda(0,5L-l_1)] \quad (19)$$

При $L \rightarrow \infty$ поверхностная скорость окисления стремится к предельному значению $(w_s)_\infty$, равному

$$(w_s)_\infty = l_1 \rho w_0 + (Dk_b)^{0,5}[\text{O}_2]_1 \rho \quad (20)$$

При радиационном окислении полимеров скорости образования КСГ пропорциональны скорости поглощения кислорода, поэтому уравнения (17)–(20) справедливы и для скорости образования КСГ.

Пленки ПЭНП со степенью кристалличности 40% толщиной 25–900 мкм прессовали между алюминиевой фольгой в вакууме при 410–

420 К в течение 2 мин и быстро охлаждали в воде комнатной температуры. Полимерные блоки толщиной 900–1200 мкм прессовали из пленок толщиной по 80 мкм при 378±2 К и давлении 1–3 МПа. При таком режиме прессования пленки в блоке свариваются преимущественно по аморфной части, что позволяло производить разделение этого блока на слои путем растягивания за незапрессованные края пленок. Образцы ПЭНП различной толщины облучали γ -излучением ^{60}Co при мощности дозы $P=0,315\text{--}9,5 \text{ Гр/с}$ и ускоренными электронами при $P=4,2\cdot10^3 \text{ Гр/с}$ до дозы 0,15 МГр на воздухе при комнатной температуре.

Облучение ускоренными электронами с энергией 0,7 МэВ проводили на ускорителе «Электрон-ЗМ», оборудованном транспортным устройством, в режиме дробного набора поглощенной дозы. Для этого образцы пленок ПЭ закрепляли на транспортере и подавали в камеру облучения. Параметры работы ускорителя (ток пучка и его развертка) и скорость движения транспортера подбирали так, чтобы доза за одну протяжку под пучком составляла $\approx 0,012 \text{ МГр}$. После выхода из камеры облучения образцы, непрерывно двигаясь на транспортере, через некоторое время ($\approx 2 \text{ мин}$) снова поступали в камеру облучения и т. д. Таким образом, величина поглощенной дозы определялась количеством протяжек под пучком электронов. Концентрацию карбонильных и гидроксильных групп определяли по полосам поглощения в области 1720 и 3330 см^{-1} на спектрометре «Specord IR-71», принимая коэффициенты экстинкции 300 и 50 кг/моль·см соответственно.

На рис. 3 приведены зависимости среднемассовых $w_m >_{\text{C=O}}$ и поверхностных $w_s >_{\text{C=O}}$ скоростей накопления групп >C=O от толщины образца для различных мощностей доз. Как видно, значения скоростей $w_m >_{\text{C=O}}$ для групп >C=O до некоторой толщины L_k практически не меняются, причем L_k уменьшается с ростом мощности дозы, а при $L > L_k$ скорость $w_m >_{\text{C=O}}$ уменьшается. Поверхностная скорость $w_s >_{\text{C=O}}$ с увеличением L возрастает и стремится к предельному значению (рис. 2).

Для построения расчетных кривых, описывающих изменение $w_m >_{\text{C=O}}$ с толщиной образца ПЭ, необходимо найти параметры l_1 и $\lambda >_{\text{C=O}} = (k_{\text{в}} >_{\text{C=O}} / D)^{0,5}$, где $k_{\text{в}} >_{\text{C=O}}$ — эффективная константа накопления карбонильных групп при $x \leq l_1$. С этой целью проводили послойный анализ КСГ по глубине образца. С окисленного в диффузационном режиме блока ПЭ толщиной $L=0,9\text{--}1,2 \text{ мм}$ последовательно снимали слои толщиной $70\pm30 \text{ мкм}$, в которых определяли концентрацию карбонильных и гидроксильных групп методом ИК-спектрофотометрии. Результаты анализа в координатах уравнения (14) представлены на рис. 4. По длине горизонтального участка в месте пересечения горизонтали $\lg [\text{>C=O}]_0$ с прямой линией, описываемой уравнением

$$\lg [\text{>C=O}] = \lg [\text{>C=O}]_0 - \lambda >_{\text{C=O}} (x - l_1)/2,3, \quad x > l_1 \quad (21)$$

приближенно оценивали l_1 , по наклону прямой определяли параметр $\lambda >_{\text{C=O}} = (k_{\text{в}} >_{\text{C=O}} / D)^{0,5}$, $[\text{>C=O}]_0$ — концентрация групп >C=O при $x \leq l_1$. Результаты определений l_1 и $\lambda >_{\text{C=O}}$ из послойного анализа для различных мощностей доз представлены в таблице. Уравнение (18) при достаточно больших L , когда $0,5L \gg l_1$, т. е. $[\lambda(0,5L - l_1)] \rightarrow 1$ принимает вид

$$w_m(L)/w_0 = l_1/0,5L + 1/0,5L\lambda \quad (22)$$

Далее после несложных преобразований получим

$$\frac{w_0}{w_m(L)} \approx \frac{0,5L}{l_1 + \lambda^{-1}} \approx \frac{1}{2[l_1 + (D/k_{\text{в}})]^{0,5}} L = BL \quad (23)$$

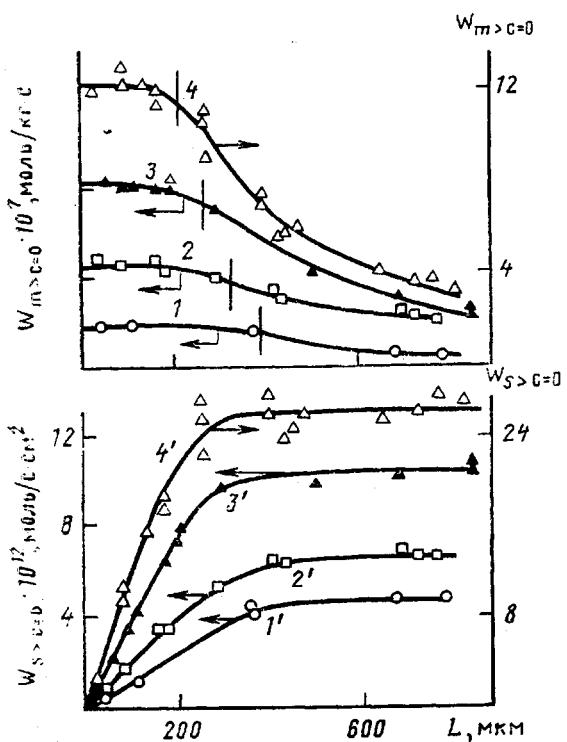


Рис. 3. Зависимость среднемассовой скорости $w_{m>c=0}$ (1-4) и относительной к единице поверхности скорости $w_{s>c=0}$ (1'-4') накопления карбонильных групп от толщины образца ПЭ при облучении на воздухе. Вертикальными штрихами отмечена толщина равномерно окисленного образца L_k . Мощность дозы: 0,315 (1, 1'); 0,83 (2, 2'); 2,19 (3, 3') и 9,5 Гр/с (4, 4')

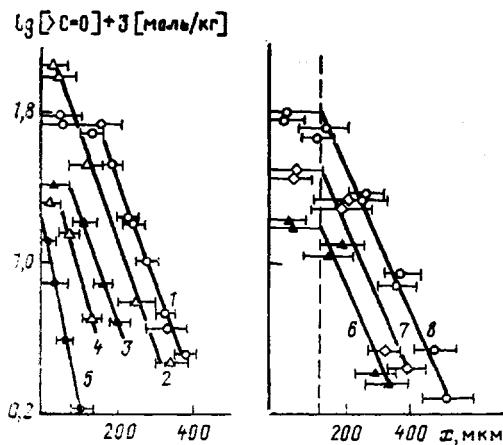


Рис. 4. Распределение концентрации карбонильных групп в блоке ПЭ толщиной 1,2 мм при облучении на воздухе. Горизонтальными линиями показана толщина анализируемых слоев, штриховой линией — l_1 . Мощность дозы (в Гр/с) и поглощенная доза (в МГр) составляют: 0,315/0,15 (1); 5,7/0,37 (2); 2,19/0,15 (3); 9,5/0,15 (4); 4,2·10³/0,1 (5); 0,36/0,06 (6); 0,36/0,12 (7) и 0,36/0,2 (8)

Диффузионно-кинетические параметры и скорость радиационного окисления ПЭНП на воздухе

P , Гр/с	$w_0^{*} > C=O \cdot 10^3$, моль/кг·с	$\lambda > C=O$, см $^{-1}$	l_1 , мкм	L_K , мкм	$[O_2]_{1}^{**} \cdot 10^6$, моль/кг
0,225	1	130/2	120±5/-	-	1,34
0,315	1,22	125/145	120±10/125±10	380	1,77
0,36	1,36	115/-	115±5/-	-	2,33
0,83	2,2	130/143	90±10/90±10	325	2,96
2,19	4,1	145/155	70±5/65±5	260	4,44
3,55	8,9	140/-	55±10/-	-	10,3
5,7	15,4	135/-	50±5/-	-	19,2
9,5	-	145/155	45±5/45±5	220	13,4
$4,2 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$	280/250	0/0	75±5	$1,8 \cdot 10^3$

Примечание. В числителе — диффузионно-кинетический параметр, определенный по распределению концентрации карбонильных групп (послойный анализ), в знаменателе — результаты, полученные при окислении блочных образцов.

* Скорость образования карбонильных групп (при $x \leq l_1$, $L \leq 2l_1$).

** Расчет $[O_2]$ при $D = 4,4 \cdot 10^{-7}$ см 2 /с.

$$B = 0,5 [l_1 + (D/k_b)^{0,5}]^{-1}$$

Как видно из рис. 5, отношение $w_0 > C=O / w_m > C=O$, где $w_0 > C=O$ — скорость образования групп $>C=O$ при $L \leq 2l_1$, линейно зависит от толщины образца, начиная с некоторого значения L_K , отсекаемого прямыми линиями на оси абсцисс L . Отрезок L_K соответствует той максимальной толщине образца, при которой отношение $(w_0 > C=O / w_m > C=O) \approx 1$, т. е. образец окисляется в кинетическом режиме. В этом случае максимальная пространственная неравномерность окисления не превышает 10% [6] и можно считать, что образец толщиной $L \approx L_K$ окисляется равномерно. Величину L_K можно определить из уравнения (23), сделав подстановку $(w_0 / w_m(L)) = 1$

$$L_K = 2 [l_1 + (D/k_b)^{0,5}] \quad (24)$$

Как было отмечено выше, отрезок, равный L_K — толщине равномерно окисленного образца, отсекается прямой линией BL на оси L . Из рис. 5 видно, что наклон прямых с ростом мощности дозы увеличивается, а величина L_K уменьшается, что связано с уменьшением l_1 в выражениях (23) и (24). Найденные значения L_K , а также значения параметров l_1 и $\lambda > C=O$, вычисленные по данным послойного анализа, были использованы для расчета (24) параметров l_1 и $\lambda > C=O$ для случая окисления блочных образцов. Как видно из таблицы, значения $\lambda > C=O$ и l_1 , определенные из послойного анализа, достаточно близки к соответствующим значениям для блочных образцов. Некоторые различия (<20%) связаны, по-видимому, с различными режимами прессования образцов для послойного анализа и блоков ПЭ, так как при этом могут меняться $k_b > C=O$ (соответственно и k_b) и коэффициент диффузии кислорода D . Из таблицы видно, что при увеличении мощности дозы параметр $\lambda > C=O$ изменяется слабо. Эффективная константа скорости накопления карбонильных групп $k_b > C=O$ может быть пропорциональна мощности дозы P соответственно в степени 0,5 и 1 [7, 8]. Параметр $\lambda > C=O = (k_b > C=O / D)^{0,5}$ при этом должен зависеть от мощности дозы в степени 0,25 или 0,5 соответственно. Следовательно, при увеличении мощности дозы в интервале 0,22—9,5 Гр/с параметр $\lambda > C=O$ должен был возрасти в $\approx 2,6$ или $\approx 6,6$ раза. Этого однако, не наблюдается и $\lambda > C=O$ увеличивается не более чем на 20±5% (таблица). При переходе к электронному излучению (мощность дозы $\approx 4,2 \cdot 10^3$ Гр/с) ожидаемое увеличение должно было бы составить 10 или 100 раз соответственно, однако наклон распределения увеличивается лишь в $\approx 2,5$ раза. В последнем случае необходимо учитывать особенности режима облучения образцов пучком быстрых электронов.

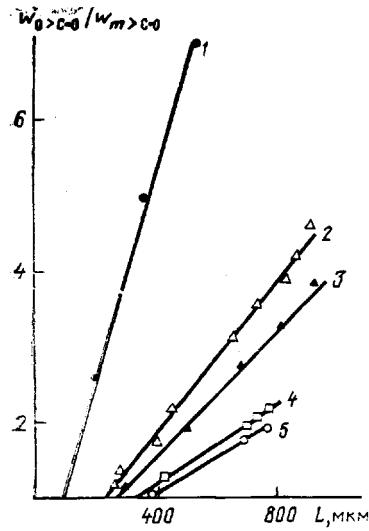


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость отношения скорости окисления $w_0 > \text{C=O}$ ($L \leq 2l_1$, кинетический режим окисления) к среднемассовой скорости окисления $w_m > \text{C=O}$ от толщины образца L . Мощность дозы: $4,2 \cdot 10^3$ (1); $9,5$ (2); $2,19$ (3); $0,83$ (4) и $0,315$ Гр/с (5)

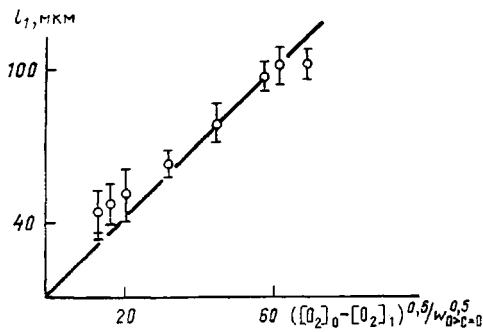
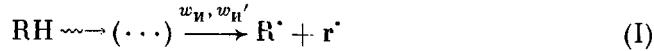


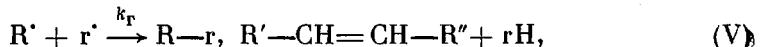
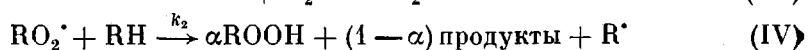
Рис. 6

Рис. 6. Зависимость l_1 от отношения $([O_2]_0 - [O_2]_1)^0.5 / w_0 > \text{C=O}^0.5$

Во избежание существенного радиационного разогрева облучение образцов до дозы $\approx 0,16$ МГр проводили ступенчато, как это описано в методической части. Закрепленные на транспортере образцы поступали в камеру облучения под электронный пучок, выходили из нее и через некоторое время (2 мин) снова поступали в камеру и т. д. Длительность пребывания образца непосредственно под пучком за одну протяжку через камеру составляла ≈ 3 с. Средняя скорость накопления продуктов окисления (карбонильных групп) (таблица) составляет $6,3 \cdot 10^{-4}$ моль/кг·с. За время облучения накапливается ~ 2 ммоль/кг, что превосходит равновесную концентрацию O_2 в ПЭ, равную 0,5 ммоль/кг, т. е. за время воздействия излучения при каждой протяжке практически весь O_2 в образце расходуется. Время восстановления начального распределения $t \approx x^2/D$ для центра образца ($X \approx 400$ мкм) составляет ≈ 4000 с, а для анализируемого окисляющегося слоя ($x \approx 100$ мкм) ≈ 200 с. Следовательно, за время между двумя последовательными попаданиями под пучок электронов (≈ 120 с) восстанавливается некий неравновесный (так как время между импульсами излучения не превосходит времени насыщения окисляющегося слоя) профиль. Таким образом, к моменту каждого следующего воздействия излучения в образце будет существовать одинаковое, хотя и нестационарное распределение O_2 , которое качественно соответствует распределению продуктов (рис. 4, прямая 5). Учитывая эту особенность режима облучения, в дальнейшем не будем сопоставлять наклон прямой 5 на рис. 4 с наклонами распределений 1–4 и 6–8, полученных в стационарных условиях.

Слабую зависимость $\lambda_{>\text{C=O}} = (k_{\text{в}} > \text{C=O}/D)^{0.5}$ и соответственно $k_{\text{в}}$ от мощности дозы можно объяснить обрывом кинетических цепей при рекомбинации алкильных макрорадикалов с низкомолекулярными радикалами r^* , которые образуются непосредственно под действием излучения:





где w_u и w_u' — скорости зарождения радикалов R^\cdot и r^\cdot соответственно, k_u и k_r — константы скоростей реакции передачи (II) и обрыва (V) цепи. Отсюда, применяя условие стационарности к концентрациям свободных радикалов, получаем

$$w_u - k_r [R^\cdot] [r^\cdot] + k_u [RH] [r^\cdot] = 0 \quad (25)$$

$$[r^\cdot] = w_u' (k_r [R^\cdot] + k_u [RH])^{-1} \quad (26)$$

Подставляя значение $[r^\cdot]$ из формулы (26) в уравнение (25) при условии, что $k_u [RH] \gg k_r [R^\cdot]$, т. е., что большая часть радикалов r^\cdot гибнет в реакции передачи цепи (II), получаем выражение для стационарной концентрации радикалов R^\cdot

$$[R^\cdot]_{st} = (w_u' + w_u) k_u [RH] / k_r w_u' \quad (27)$$

Поскольку w_u и w_u' одинаково зависят от мощности дозы, т. е. $w_u = A_R P$ и $w_u' = A_r P$, где A_R и A_r — коэффициенты пропорциональности, то из уравнения (27) получаем

$$[R^\cdot]_{st} = (A_R + A_r) k_u [RH] / k_r A_r \quad (28)$$

При достаточно малых концентрациях кислорода (внутренняя область полимера) скорость окисления лимитируется реакцией $R^\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^\cdot$. Подставляя в уравнение для скорости этой реакции концентрацию $[R]_{st}$ из выражения (28), получаем

$$w_{O_2} = k_1 [R^\cdot] [O_2] = k_1 (A_R + A_r) k_u [RH] [O_2] / k_r A_r = k_b [O_2] \quad (29)$$

$$w_{>C=O} = \beta w_{O_2} = \beta k_b [O_2] = k_{>C=O} [O_2] \quad (30)$$

Таким образом, если обрыв кинетических цепей протекает с участием низкомолекулярных радикалов r^\cdot , то эффективные константы скоростей окисления k_b и соответственно $k_{>C=O}$ не зависят от мощности дозы. Наблюдаемая очень слабая зависимость отношения $(k_{>C=O}/D)^{0.5}$ от мощности дозы может быть объяснена тем, что гибель кинетических цепей происходит так же и при взаимодействии двух макрорадикалов с образованием сшивок или двойных *транс*-винилевых связей.

Радикалы r^\cdot могут представлять собой либо низкомолекулярные углеводородные радикалы, образующиеся при радиолизе ПЭНП за счет отрыва боковых ответвлений, либо атомы водорода. Возможность рекомбинации радикалов R^\cdot с атомами H^\cdot высказывалась в работе [9] при изучении радиационного окисления жидких углеводородов. Чтобы вклад реакции $R^\cdot + r^\cdot \rightarrow R-r$ в обрыв цепей был существенным, необходимо, чтобы выходы радикалов r^\cdot и R^\cdot были сравнимы. В работах [2, 10] показано, что основным газообразным продуктом радиолиза ПЭНП является молекулярный водород. Выход низкомолекулярных углеводородов при этом составляет 6–15% от общего количества выделившихся газов, что в величинах G (молекул/100 эВ) составляет 0,25–0,70. Выход алкильных макрорадикалов в ПЭ при комнатной температуре по оценке, сделанной в работе [2], составляет ≈ 1 , откуда видно, что G_r и G_R при комнатной температуре достаточно близки. Таким образом, реакция обрыва кинетических цепей (5) может иметь место при радиационном окислении удаленных от поверхности слоев ПЭ, когда $[R^\cdot] \gg [RO_2^\cdot]$.

Часть атомов H (или легких радикалов r^\cdot), образовавшихся в первичной реакции (I) под действием излучения, обладает избыточной кинетической энергией и отывает второй атом водорода на небольшом расстоя-

ции от свободной валентности, образовавшейся в первичной реакции [10, 11]. При этом образуется вторичный макрорадикал, расположенный на небольшом расстоянии (порядка 0,5 нм) от первичного. В результате нескольких актов химической эстафеты радикалы в такой паре могут быстро прореагировать друг с другом, что формально-кинетически эквивалентно реакции обрыва (V), или разойтись.

В отличие от рассмотренного выше параметра $(k_b >_{C=O}/D)^{0,5}$ величина l_1 (расстояние от поверхности, начиная с которого $[R'] \gg [RO_2']$) существенно зависит от мощности дозы и, следовательно, от скорости окисления поверхностного слоя.

Из таблицы видно, что l_1 с ростом мощности дозы уменьшается. Зависимость l_1 от скорости окисления w_0 при $x \leq l_1$ можно найти из уравнения (8)

$$l_1 = \{2D([O_2]_0 - [O_2]_1)w_0^{-1}\}^{0,5} \quad (31)$$

Действительно, как видно из рис. 6, значения l_1 , найденные из эксперимента, хорошо ложатся на прямую линию в координатах уравнения (31). Концентрацию $[O_2]_1$, входящую в формулу (31), находим из формулы (7), используя экспериментальные значения скорости накопления карбонильных групп $w_0 >_{C=O}$ при $x = l_1$, параметра $(k_b >_{C=O}/D)^{0,5}$ и принимая $D = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$

$$[O_2]_1 = w_0 >_{C=O} / k_b >_{C=O} \quad (32)$$

Как видно из таблицы, с увеличением мощности дозы $[O_2]_1$ возрастает. Выражая в формуле (32) скорость накопления карбонильных групп $w_0 >_{C=O}$ через мощность дозы, получим выражения, связывающие l_1 и P

$$l_1 = \{[2D([O_2]_0 - [O_2]_1)]a^{-1}P^{-0,5}\}^{0,5} \quad (33)$$

$$l_1 = \{[2D([O_2]_0 - [O_2]_1)](bP)^{-1}\}^{0,5}, \quad (34)$$

где $aP^{0,5} = W_0 >_{C=O}$, если $P \leq 2,5 \text{ Гр/с}$ и $bP = w_0 >_{C=O}$ при $P > 2,5 \text{ Гр/с}$, а a и b – коэффициенты пропорциональности [7, 8].

Из уравнений (31)–(34) можно вычислить значение скорости окисления $w_0 >_{C=O} \approx 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/кг}$ и соответственно мощности дозы $P = 34 \text{ Гр/с}$, при которых $l_1 = 0$. При этом расчетное значение $[O_2]_1$ становится равным (или больше при большей мощности дозы) растворимости кислорода в ПЭ $[O_2]_0 = 0,5 \text{ ммоль/кг}$ при нормальных условиях [12], т. е. окисление имеет первый порядок по кислороду сразу же от поверхности образца. Таким образом, показано, что окисление образца толщиной L в диффузионном режиме описывается стационарными диффузионно-кинетическими уравнениями, в которых скорость окисления имеет как нулевой – w_0 , так и первый порядок по кислороду. Толщина приповерхностного слоя l_1 , где наблюдается нулевой порядок по кислороду, уменьшается с ростом w_0 и соответственно с увеличением мощности дозы. Толщина образца $L_k = 2[l_1 + (D/k_b)^{0,5}]$, при которой окисление происходит практически равномерно по всему сечению образца, уменьшается с ростом мощности дозы, что связано в основном с уменьшением l_1 . Диффузионно-кинетический параметр $\lambda >_{C=O} = (k_b >_{C=O}/P)^{0,5}$ слабо зависит от мощности дозы. При достаточно большой мощности дозы ($3,4 \text{ Гр/с}$) $l_1 = 0$ и окисление образца толщиной L описывается в основном диффузионно-кинетическим уравнением, где скорость окисления имеет первый порядок по кислороду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giberson R. C. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 2. P. 463.
2. Даул М. // Кристаллические полиолефины. Т. 2 / Под ред. Раффа Р. А., Дока К. В. М., 1970. С. 386.
3. Кирюшкин С. Г., Далинкевич А. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1453.

4. Быков Е. В., Быстрицкая Е. Б., Карпухин О. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1347.
5. Горелик Б. А., Иванов А. И., Семененко Э. И., Гольдберг В. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 987.
6. Далиневич А. А., Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А., Шемаров Ф. В. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 4. С. 219.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М., 1967. С. 290.
8. Далиневич А. А. Дис. ... канд. хим. наук. Москва: ИХФ АН СССР, 1989. С. 54.
9. Сараева В. В. // Нефтехимия. 1965. Т. 5. № 5. С. 706.
10. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. // Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В. А. М., 1973. С. 196.
11. Миличук Б. К., Клинишонг Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. С. 36.
12. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1988. С. 23.

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

Поступила в редакцию
25.01.91

УДК 541.64 : 542.954 : 547.1'128

© 1991г. И. М. Райгородский, Г. И. Листвойб, Э. Ш. Гольдберг,
В. В. Киреев, В. М. Конылов

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Рассмотрен процесс образования полиблочных поликарбонат-полисилоксанов при взаимодействии олигодиоксикарбонатов и α , ω -бис-(хлорформиатоалкил)олигодиметилсилоксанов в условиях гетерофазной поликонденсации. Методом ГПХ исследована полидисперсность исходных олигомеров и ММ блок-сополимеров. Показано, что различия в ММ фракций внутри одного гомологического ряда исходных олигомеров и в скорости их взаимодействия приводят к возникновению структурной неоднородности в виде коротких и длинных блоков.

Поликонденсационные блок-сополимеры (БСПЛ) типа $(AB)_n$ составляют обширную группу новых полимерных материалов, среди которых важное место занимают силоксанодержащие [1, 2]. Так, из олигодиоксикарбонатов (ОДОК) и бис-(хлорформиатоалкил)олигоорганосилоксанов (БХФС) синтезированы полиблочные поликарбонат-полисилоксановые сополимеры (ПК – ПДМС), представляющие интерес в качестве газоразделительных и медицинских материалов [3]. Как показали наши исследования [4, 5], различия в свойствах ПК – ПДМС (одинакового химического состава) могут определяться и различиями в распределении по длиnam блоков, входящих в БСПЛ. Учитывая, что полидисперсность ПК – ПДМС является следствием реакции образования как исходных олигомеров, так и БСПЛ, представляло интерес, используя эффективность метода ГПХ [6], выявить влияние полидисперсности олигомеров на процесс поликонденсации. Тем более, что метод дает возможность получения важной информации не только о ММ и ММР поликонденсационных блок-сополимеров, но и об их изменениях в ходе поликонденсации.

Изучение поликонденсации проводили на примере взаимодействия ОДОК с $M=1930$ и БХФС с $M=319-3480$ в гетерофазной системе метиленхлорид – водная щелочь в присутствии триэтиламина (ТЭА) в качестве катализатора при 25° .