

© 1991 г. Б. А. Горелик, Л. А. Соколова, А. Г. Григорьев,  
С. Д. Кошелев

## ГЛУБИНА ПРОНИКОВЕНИЯ РЕАКЦИИ РАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ СТАБИЛИЗАТОРОВ

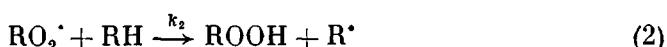
В работе представлена модель радиационного окисления полимеров в присутствии стабилизаторов, позволяющая определить слой в полимере, в котором развиваются реакции с участием пероксидных радикалов. Исходя из предложенной модели, можно прогнозировать изменение глубины проникновения реакции радиационного окисления в полимере при введении антиоксиданта. При облучении материала с использованием дозы излучения большой мощности введение стабилизатора приводит к увеличению глубины проникновения реакции, в то время как для малых мощностей доз, глубина проникновения реакции радиационного окисления может быть существенно больше в стабилизированном материале по сравнению с чистым полимером. Проведена экспериментальная проверка предложенной схемы для ПП, стабилизированного ионолом.

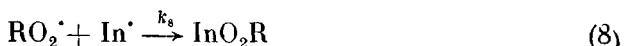
В настоящее время в СССР распространение получают шприцы одноразового применения, изготавляемые с применением ПЭВП и ПП. Один из перспективных способов стерилизации одноразовых шприцев — их облучение ионизирующим излучением. При этом существует проблема создания рецептур ПЭ и ПП, устойчивых к действию стерилизующих доз излучения и последующему длительному хранению.

Для прогнозирования сроков службы достаточно толстых изделий ( $>0,5$  мм) после действия излучения на воздухе необходимо знать так называемую глубину проникновения реакции радиационного окисления [1–5]. Ранее [5, 6] был рассмотрен случай радиационного окисления нестабилизированных полиолефинов, позволяющий рассчитать глубину проникновения реакции радиационного окисления при облучении нестабилизированных образцов. В настоящей работе сделана попытка теоретического расчета и экспериментального определения глубины проникновения реакции радиационного окисления стабилизированных ПЭВП и ПП.

Использованы образцы ПЭВП марки 277-73 и ПП марки 21060-16, применяемые при изготовлении шприцев. Исследовали образцы в виде пластин различной толщины, изготовленных на комбайне «Камил» (Франция) по методике [7]. Стабилизатор (ионол) вводили в тонкие пленки полимеров (50 мкм) из бензольного раствора. Толстые пленки готовились путем сплавления тонких. Концентрацию стабилизатора в полимере определяли на УФ-спектрофотометре «Ламбда-б» («Перкин — Эльмер» (США)) и после экстракции из пленки бензолом на жидкостном хроматографе с УФ-детектором «Ламбда-481» («Миллипур» (США)), колонка НОВОПАК C-18, подвижная фаза ACN : H<sub>2</sub>O = 80 : 20. Образцы облучали на различных  $\gamma$ -установках с мощностями доз 0,022–2,8 Гр/с в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

Рассмотрим схему радиационного окисления полиолефинов в присутствии антиоксиданта





Решение системы (i)–(10) с применением принципа Боденштейна – Семенова приводит к выражению вида

$$w_n = k_8 [RO_2^\cdot] \cdot [In^\cdot] + k_{10} [R^\cdot] \cdot [In^\cdot] + 2k_6 [RO_2^\cdot]^2 + 2k_4 [R^\cdot]^2 + k_5 [R^\cdot] \cdot [RO_2^\cdot] \quad (I)$$

Возможность реакции (10) была показана в работах [8–10]. Упростим уравнение (I) для рассматриваемого здесь случая. Для сильных антиоксидантов, какими являются затрудненные фенолы типа 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол (ионол), скорость реакции роста цепи окисления и скорость обрыва на  $[RO_2^\cdot]$  радикалах много меньше скорости обрыва на молекулах ингибитора при концентрации последнего  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  моль/кг. Что касается реакции (4), то для оценки соотношения ее скорости и скорости реакции (10) были проделаны специальные эксперименты. Определяли точку гелеобразования при облучении ПЭВП 277-73 нестабилизированного и ПЭВП, содержащего  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг антиоксиданта ионола, экстракцией золь-фракции облученных образцов в аппарате Сокслета в атмосфере азота в течение 48 ч. Значение дозы гелеобразования в присутствии стабилизатора увеличилось со значения 26 кГр для нестабилизированного ПЭВП до 60 кГр для полимера, содержащего  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг ионола. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что стабилизатор фенольного типа может подавлять реакцию рекомбинации алкильных радикалов в полиолефинах, а значит, в уравнении (I) можно пренебречь двумя последними членами. Таким образом, имеем

$$w_n = k_8 [RO_2^\cdot] \cdot [In^\cdot] + k_{10} [R^\cdot] \cdot [In^\cdot] \quad (Ia)$$

Решение системы (i)–(10) дает следующее выражение для значения концентрации радикала ингибитора  $[In^\cdot]$ :

$$k_4 [O_2] \left( \bar{w}_n + \frac{k_8 [In^\cdot]}{k_7 [InH]} w_n \right) = \bar{w}_n \frac{k_8}{k_7} \cdot \frac{k_{10}}{[InH]} [In^\cdot]^2 - k_{10} [In^\cdot] \bar{w}_n \quad (II)$$

$$\bar{w}_n = k_o [RH] \cdot [H^\cdot]$$

Учитывая значения констант скоростей реакций, входящих в уравнение (2)  $k_1 = 10^6$  л/моль·с [11],  $k_{10} = 10^8$  л/моль·с [10],  $k_7 = 10^4$  л/моль·с [12],  $k_8 = 10^8$  л/моль·с [12],  $w_n \approx \bar{w}_n$  (по физическому смыслу) =  $10^{-6}$  моль/л·с, для мощности дозы излучения 2,8 ГР/с можно записать

$$[In^\cdot] = \frac{k_1 [O_2]}{2k_{10}} \left( \frac{w_n}{\bar{w}_n} + 1 \right) + \frac{k_7}{2k_8} [InH] \left( 1 + \frac{3}{2} \frac{\bar{w}_n}{w_n} \right) \quad (III)$$

или, учитывая, что  $w_n \approx \bar{w}_n$ , имеем

$$[In^\cdot] = \frac{k_1 [O_2]}{k_{10}} + 1,25 \frac{k_7}{k_8} [InH] \quad (IIIa)$$

Далее, исходя из схемы (i)–(10), можно получить выражение для квазистационарной концентрации алкильных радикалов  $[R^\cdot]$

$$[R^\cdot] = \frac{2w_u}{k_1[O_2] + k_{10}[InH]} = \frac{2w_u}{2k_1[O_2] + 1,25 \frac{k_7}{k_8} k_{10}[InH]} \quad (IV)$$

Принимая во внимание уравнение (IV), можно записать для скорости окисления полимера  $w_{ok}$

$$w_{ok} = k_1[R^\cdot] \cdot [O_2] = \frac{k_1[O_2] \cdot 2w_u}{2k_1[O_2] + 1,25 \frac{k_7}{k_8} k_{10}[InH]} \quad (V)$$

При имеющихся в системе диффузионных затруднениях в протекании химической реакции окисления для случая стационарной диффузии в пленке имеем

$$D \frac{d^2[O_2]}{dx^2} = \frac{A[O_2]}{C[O_2] + B}, \quad (VI)$$

где  $A = 2k_1w_u$ ,  $B = 1,25 \frac{k_7}{k_8} k_{10}[InH]$ ,  $C = 2k_1$ .

Уравнение (VI) легко преобразовать к виду

$$D \cdot P \cdot P' = \frac{A[O_2]}{C[O_2] + B}, \quad (VIa)$$

где  $P = d[O_2]/dx$ .

Из выражения (VIa) легко получить выражение для скорости окисления полимера в виде потока через поверхность пленки

$$I_{O_2}|_{x=0} = \sqrt{2DA \left[ \frac{1}{C^2} (C[O_2] + B) - B \ln(C[O_2] + B) \right]} \quad (VII)$$

Учитывая все значения кинетических констант, входящих в уравнение (VII), а также, что растворимость кислорода в полиолефинах при нормальных условиях составляет  $\sim 10^{-3}$  моль/кг [11], уравнение (VII) можно преобразовать к виду

$$I_{O_2} = \sqrt{2,5Dw_u[O_2]_0} \quad (VIIa)$$

Концентрационный профиль кислорода от поверхности полимера описывается формулой вида

$$\sqrt{[O_2]_0} - \sqrt{[O_2]} = \sqrt{\frac{w_u}{D}} \cdot \frac{x}{2}, \quad (VIII)$$

где  $x$  — расстояние от поверхности пленки.

Безусловно, данное приближение работает только в области значений  $x$ , когда  $[O_2](x) \geq 0$ .

Аналогично предложенному ранее [1, 5], определим величину глубины проникновения химической реакции  $l_{x,p}$  как значение  $x$ , при котором  $[O_2] = 0$ . Отсюда

$$l_{x,p} = 2 \sqrt{\frac{D[O_2]_0}{w_u}} \quad (IX)$$

Сравним  $l_{x,p}$  в присутствии и в отсутствие антиоксиданта в полимере. Из работ [1, 5]  $l_{x,p}^0$  в случае нестабилизированного полимера имеет вид

$$l_{x,p}^0 = 2 \sqrt{\frac{D[O_2]_0}{\frac{1}{2}w_u + \frac{K_2}{\sqrt{2k_6}} [RH] \sqrt{w_u}}} \quad (X)$$

Формулы (IX) и (X) похожи, за исключением того, что в формуле (IX) отсутствует влияние цепного процесса окисления на глубину проникновения из-за подавления последнего молекулами антиоксиданта. Оценим влияние антиоксиданта на  $l_{x,p}$  из выражения вида

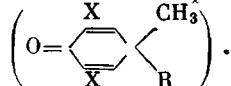
$$\frac{l_{x,p}}{l_{x,p}^0} = T = \sqrt{\frac{1}{1/2 + \frac{k_2}{\sqrt{2k_6}} [\text{RH}] \frac{1}{\sqrt{w_n}}}}$$
 (XI)

Анализ функции  $T=T(w_n)$  говорит о том, что при больших значениях  $w_n$  (мощность дозы  $>280$  Гр/с)  $T < 0$ , т. е. введение антиоксиданта приводит к уменьшению глубины проникновения химической реакции радиационного окисления.

При  $w_n \rightarrow \infty$   $T \rightarrow \sqrt{1/2}$ . При малых значениях скоростей инициирования (мощности дозы менее 2,8 Гр/с) введение ингибитора может существенно увеличить глубину проникновения реакции окисления. Пусть  $w_n = 10^{-8}$  моль/л·с (мощность дозы  $\sim 0,03$  Гр/с), тогда расчет  $T$  для комнатной температуры дает значения  $T \approx 35$  (величины  $k_2$  и  $k_6$  были рассчитаны из данных работ [11, 12] и подставлены в формулу (XI); для ПП  $[\text{RH}] = 24$  моль/л). Это означает, что введение антиоксиданта в этом случае значительно увеличивает глубину протекания химической реакции радиационного окисления.

Для экспериментальной проверки предложенных соотношений было проведено облучение толстых (2 мм) пленок ПП с введенным стабилизатором (ионолом) на воздухе. Облучение проводили в названных выше условиях.

Анализировали продукты химического взаимодействия стабилизатора с алкильными радикалами, образующимися в ПП при облучении. Перед анализом на жидкостном хроматографе мелко нарезанные кусочки пленки помещали в бензол, экстракцию проводили в течение 150 ч при 40°. После облучения дозой 5 кГр в продуктах экстракции кроме ионола обнаруживали пики на хроматограмме при использовании УФ-детектора с длиной волны 248 нм. Эти пики были отнесены нами к соединениям хиноидной структуры, образующимся при взаимодействии алкильного и фенольного радикалов вне зоны окисления [8]



После экстракции бензолом анализировали продукты взаимодействия феноксила с относительно низкомолекулярной частью полимера. Считая, что механизм действия излучения на ПП в интервале мощностей доз 0,3–3 Гр/с не меняется, а количество продуктов взаимодействия феноксила с низкомолекулярной частью полимера пропорционально общему со-

держанию в ПП соединений типа , можно предпо-

ложить, что

$$\frac{l - l_{x,p}^1}{l - l_{x,p}^2} = \frac{m^1}{m^2} = \frac{L_1}{L_2},$$
 (XII)

где  $l$  – полутолщина пленки полимера;  $l_{x,p}^1$  – глубина проникновения химической реакции радиационного окисления при мощности дозы  $p_1 = 0,28$  Гр/с;  $l_{x,p}^2$  – то же при  $p_2 = 2,8$  Гр/с;  $m^1$  – количество продуктов

для случая мощности дозы  $p_1$ ;  $m^2$  – то же, но для мощности дозы  $p_2$ .

Значение  $L_1/L_2$ , полученное на основании экспериментальных данных, оказалось равным 2,2. Значение  $L_1/L_2$ , полученное из теоретических расчетов по формуле (IX), равно 1,7. Это говорит о достаточной близости использованной в работе кинетической модели реально проходящим в полимере процессам.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gorelik B. A., Grigoriev A. G., Semenenko E. I., Golnik A. G.* // Proc. V Tihany Simp. on Radiation Chem. V. 2. Budapest, 1983. P. 927.
2. *Gorelik B. A., Semenenko E. I., Skoromnov I. V., Grigoriev A. G.* // Proc. II Intern. Conf. on Radiation Proc. for Plast. and Rubber. Canterbury, 1984. P. 261.
3. *Белусова М. В., Маклаков А. И., Скирда В. Д., Быков Е. В., Романов Б. С.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 663.
4. *Быков Е. В., Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 776.
5. Горелик Б. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980. С. 131.
6. *Горелик Б. А., Гольдберг В. М., Иванов А. И., Семененко Э. И.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 298.
7. *Горелик Б. А., Соколова Л. А., Григорьев А. Г., Семененко Э. И., Костюченко Л. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 5. С. 342.
8. *Антонова Е. А., Трошилова Т. Ф., Сараева В. В.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1987. Т. 28. № 4. С. 66.
9. *Brede O., Wojnarovits L.* // Proc. VII Tihany Symp. on Radiation Chem. Balatonszeplak, 1990. P. 18.
10. *Wojnarovits L., Brede O., Foldiak G.* // Proc. VII Tihany Symp. on Radiation Chem. Balatonszeplak, 1990. P. 142.
11. *Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П.* // Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986.
12. *Алкснис А. Ф., Заиков Г. Е., Карливан В. П.* // Химическая стойкость полиэфиров. Урга, 1978.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию  
07.12.90

УДК 541.64 : 539.3

© 1991 г. С. А. Купцов, Н. А. Ерина, О. Д. Минина,  
В. А. Жорин, Э. В. Прут, Е. М. Антипов

#### ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ФАЗЫ В БИКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ ПОЛИПРОПИЛЕН – ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Методом рентгеноструктурного анализа в больших углах дифракции впервые обнаружен эффект разрушения кристаллической фазы полиэтилена в бикомпонентной композиции полипропилен – полиэтилен высокой плотности (при концентрации последнего не выше 30%) в результате воздействия больших пластических деформаций, реализуемых различными способами.

В работах [1, 2] на примере одноосно-ориентированных волокон и пленок было показано влияние дисперсности и межкомпонентного взаимодействия на структуру ПЭ, диспергированного в различных полимерных матрицах. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры бикомпонентных смесей ПП – ПЭВИ после упругодеформационного измельчения [3] и пластического течения под высоким давлением на аппаратуре типа наковален Бриджмена [4]. Изучение порошков и пленок, полученных этими методами, осуществлялось с помощью рент-