

УДК 541(15+64):542.943

© 1992 г. А. А. Далинкевич, С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА
НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ
ТРАНСВИНИЛЕНОВЫХ СВЯЗЕЙ

Исследованы закономерности и определены кинетические параметры накопления трансвениленовых связей при радиолизе ПЭ (γ -излучение) в отсутствие кислорода, а также в процессе радиационного окисления ПЭ в кинетическом и диффузионном режимах. Предложена кинетическая модель, которая учитывает ингибирующее действие O_2 на диспропорционирование алкильных радикалов, хорошо согласуется с экспериментом и позволяет оценить вклады образования трансвениленовых связей по молекуларному (распад ионизированных и возбужденных под действием излучения фрагментов макромолекул) и радикальному механизму (диспропорционирование радикалов R'). Предложенная модель в сочетании с диффузионно-кинетическими уравнениями позволяет описать пространственное распределение трансвениленовых связей по глубине образца и зависимость их скорости образования от условий облучения: мощности дозы, концентрации O_2 и соответственно скорости окисления.

Трансвениленовые связи (TBC) являются одним из основных продуктов радиолиза ПЭ [1, 2]. Наличие этих связей в ПЭ влияет на его термостабильность и представляет интерес для модификации полимера путем реакций присоединения по двойным связям. Однако литературные данные о количественном влиянии кислорода на закономерности образования ТВС практически отсутствуют. Радиационное модифицирование ПЭ проводят, как правило, на воздухе, поэтому представляло интерес выяснить закономерности образования ТВС при радиолизе ПЭ на воздухе, что и явилось целью данной работы. Для выяснения роли O_2 целесообразно рассмотреть случай облучения ПЭ в отсутствие O_2 , а также радиолиз ПЭ в присутствии O_2 , когда окисление может протекать и в кинетическом и в диффузионном режимах.

Использовали экструдированные пленки нестабилизированного ПЭНП толщиной 90 ± 10 мкм со степенью кристалличности 40%. Полимерные блоки толщиной ~1500 мкм прессовали из стопки этих пленок при 375 ± 3 К и давлении 1—3 МПа в вакууме. Пленки ПЭНП и полученные полимерные блоки облучали γ -излучением ^{60}Co на воздухе и в вакуумированных (10^{-1} мм рт. ст.) ампулах. После облучения блок ПЭНП с целью послойного анализа продуктов радиолиза разделяли на слои путем растягивания за незапрессованные края составляющих его пленок. Концентрацию карбонильных и гидроксильных групп и ТВС в облученных пленках ПЭ определяли методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения в области 1720, 3330 и 965 cm^{-1} соответственно. Коэффициент экстинкции принимали равным

300, 50 и 155 кг/моль·см соответственно [3, 4]. Концентрацию ТВС, образовавшихся в ПЭ под действием излучения, рассчитывали как $[ТВС] = [ТВС]_{обл} - [ТВС]_0$, где $[ТВС]_{обл}$ — концентрация ТВС в пленке ПЭ после облучения, $[ТВС]_0 \approx 0,006$ моль/кг — концентрация ТВС в исходном ПЭ.

Радиолиз ПЭ в отсутствие O_2 . В работах [1—7] показано, что в отсутствие O_2 при облучении ПЭ γ -излучением образование ТВС происходит в первичных и вторичных радиационно-химических реакциях

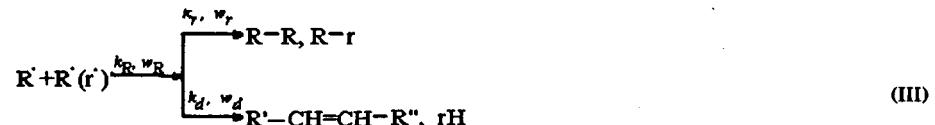
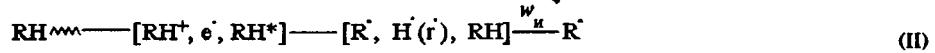


Схема А

В первичных реакциях ТВС образуются при мономолекулярном отщеплении H_2 от первичных продуктов радиолиза ПЭ-ионов и возбужденных молекул (так называемый молекулярный механизм, реакция (I)).

Во вторичных реакциях ТВС образуются при диспропорционировании алкильных радикалов и радикальных пар (реакция (III) — так называемый радикальный механизм). Образовавшийся в первичной реакции «горячий» атом Н (или легкий радикал r^+) может оторвать второй атом Н вблизи от места своего образования. В результате образуются два близко расположенных радикала R^* (или радикальная пара), при взаимодействии которых может образоваться ТВС или сшивка.

При облучении ПЭ одновременно с образованием ТВС происходит и их расходование [5, 7]. Детально механизм этой реакции в настоящее время неясен. В работах [5, 6] было высказано предположение, что ТВС расходуются в реакции сшивания (IV), и было найдено, что скорость расходования ТВС пропорциональна их концентрации. Таким образом, скорость накопления ТВС w_{TBC} можно представить как разность скоростей реакций их образования и расходования

$$w_{TBC} = w_m + k_d [R^+]^2 - k [TBC], \quad (1)$$

где $w_m = A_n G_n P$ — скорость образования ТВС по молекулярному механизму (распад электронно-возбужденных состояний молекул или ионов), P — мощность дозы Гр/с, G_n — радиационный выход ТВС, A_n — коэффициент пропорциональности, k — эффективная константа скорости расходования ТВС во вторичных реакциях, k_d — константа скорости диспропорционирования радикалов R^* .

Так как реакция расходования ТВС (IV) идет только под действием излучения, $k = A_p G_p P$, где G_p — суммарный радиационный выход реакции расходования ТВС, A_p — коэффициент пропорциональности. В отсутствие

кислорода образующиеся при радиолизе ПЭ алкильные радикалы расходуются в двух основных параллельных реакциях: диспропорционирования и рекомбинации (сшивания), которые характеризуются константами k_d и k_r , соответственно (схема А). Выражение для вероятности диспропорционирования при этом имеет вид

$$\rho_d = k_d (k_d + k_r)^{-1} = k_d k_R^{-1} = w_d w_R^{-1}, \quad (2)$$

где

$$w_d = k_d [R^\cdot]^2 \text{ и } w_r = k_r [R^\cdot]^2 - \quad (3)$$

скорости реакций диспропорционирования и рекомбинации;

$$k_R = k_d + k_r \text{ и } w_R = w_d + w_r - \quad (4)$$

соответственно суммарная константа и скорость гибели алкильных радикалов. С учетом ρ_d скорость образования ТВС будет определяться выражением

$$w_{TBC} = w_m + \rho_d k_R [R^\cdot]^2 - k [TBC] = w_m + w_d - k [TBC] \quad (5)$$

Концентрация алкильных радикалов R^\cdot , входящая в уравнение (5), является стационарной, так как время облучения в эксперименте намного больше времени установления стационарной концентрации R^\cdot при комнатной температуре. Из анализа схемы при условии стационарности концентраций свободных радикалов

$$\frac{d [R^\cdot]}{dt} = w_u - (k_d + k_r) [R^\cdot]^2 = 0, \quad (6)$$

где $w_u = fP$ — скорость зарождения радикалов R^\cdot , f — эффективность инициирования, находим

$$[R^\cdot]_{ct} = [fP (k_d + k_r)^{-1}]^{0.5} = (fP k_R^{-1})^{0.5} \quad (7)$$

Подставляя $[R^\cdot]_{ct}$ из формулы (7) в выражение (5) для w_{TBC} , получаем

$$w_{TBC} = A_m G_m P + k_d f P k_R^{-1} - k [TBC] = (A_m G_m - k_d f k_R^{-1}) P - k [TBC] \quad (8)$$

В случае, когда радикалы R^\cdot гибнут парами по закону первого порядка с константой k_R' и скорость их гибели равна $w_R' = k_R' [R]$, выражение для w_{TBC} примет вид

$$w_{TBC} = w_m + k_d' [R^\cdot] - k [TBC], \quad (9)$$

где k_d' — константа диспропорционирования пар. Из условия стационарности в этом случае находим $[R^\cdot]_{ct} = f P k_R^{-1}$, отсюда

$$w_{TBC} = w_m + k_d' [R] - k [TBC] = (A_m G_m + k_d' k_R^{-1}) P - k [TBC] \quad (10)$$

Из формул (8) и (10) видно, что выражения для w_{TBC} совпадают, различаясь лишь абсолютными значениями констант, входящих в них. Поэтому при формально-кинетическом рассмотрении радикальной составляющей скорости образования ТВС не имеет значения, где происходит рекомбинация радикалов R : в объеме, когда $w_R \sim [R^\cdot]^2$, или в клетке (паре), когда $w_R \sim [R]$.

Если при облучении мощность дозы P и температура T постоянны, то

$$w_{TBC} = \varphi - k [TBC], \quad (11)$$

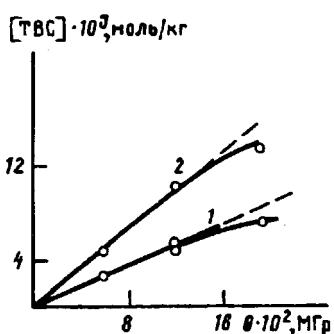


Рис. 1

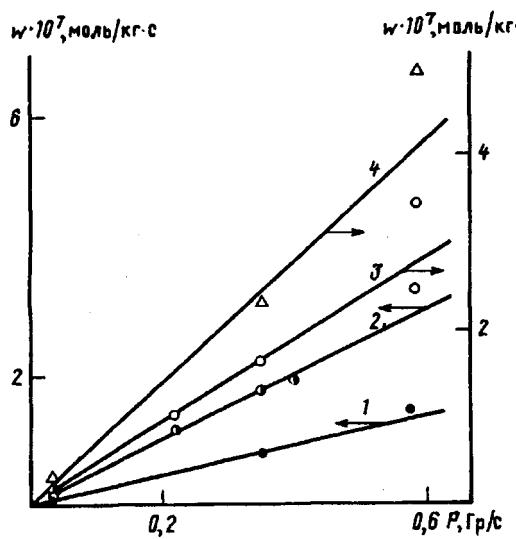


Рис. 2

Рис. 1. Накопление трансвинилиеновых связей при облучении полиэтилена на воздухе (1) и в отсутствие кислорода (2). Мощность дозы 0,36 Гр/с

Рис. 2. Зависимость скоростей w_r (1), w_m (2), w_d (3), w_R (4) от мощности поглощенной дозы где $\varphi = (A_m G_m + k_d f k_R^{-1}) P$. Такое уравнение, в котором скорость накопления ТВС имеет нулевой порядок относительно их концентрации, а скорость расходования — первый, но без детализации вкладов распада возбужденных состояний и диспропорционирования радикалов было получено в работах [5, 6]. Интегрирование выражения (11) дает соотношение для концентрации ТВС

$$[TBC] = \varphi k^{-1} [1 - \exp(-kt)] \quad (12)$$

Учитывая, что $k = A_p G_p P$, можно получить выражение, связывающее $[TBC]$ с поглощенной дозой θ :

$$[TBC] = \varphi (A_p G_p P)^{-1} [1 - \exp(-A_p G_p \theta)] \quad (13)$$

Из уравнений (12), (13) видно, что с ростом поглощенной дозы $[TBC]$ возрастает и стремится к предельному значению $[TBC]_\infty$.

$$[TBC]_\infty = \varphi k^{-1} = (A_m G_m + k_d f k_R^{-1}) (A_p G_p)^{-1} \quad (14)$$

Предельной концентрации ТВС (т. е. когда $w_{TBC} = 0$) соответствует равенство скоростей их образования и расходования.

При небольших поглощенных дозах ($\leq 1,5$ МГр), когда концентрация ТВС невелика, скорость расходования ТВС можно пренебречь по сравнению со скоростью их образования. При этом w_{TBC} близка к постоянной величине (при $P = \text{const}$), а зависимость концентрации ТВС от поглощенной дозы — к линейной (рис. 1).

$$w_{TBC} \approx \varphi \approx (A_m G_m + k_d f k_R^{-1}) P \quad (15)$$

$$[TBC] \approx \varphi t \approx b\theta, \quad (16)$$

где $b = A_m G_m + k_d f k_R^{-1}$. Полученные уравнения относились к образованию ТВС в отсутствие O_2 .

Радиолиз ПЭ в присутствии O_2 . Кинетический режим окисления. В кинетическом режиме скорость окисления не зависит от толщины образца пленки ПЭ [8] и определяется в основном значением мощности поглощенной дозы [9]. В присутствии кислорода алкильные радикалы могут расходоваться в трех параллельных реакциях:

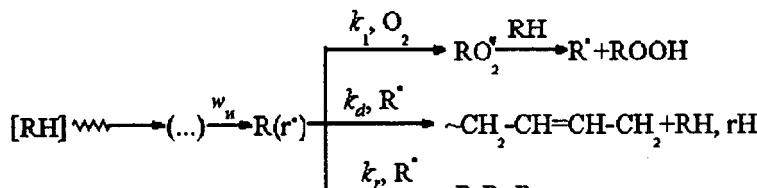


Схема Б

Вероятность диспропорционирования ρ_d в присутствии O_2 равна

$$\rho_d = \frac{k_d [R^\cdot]^2}{k_d [R^\cdot]^2 + k_r [R^\cdot]^2 + k_1 [R^\cdot] [O_2]} = \frac{w_d}{w_d + w_r + w_{O_2}} = \frac{w_d}{w_R + w_{O_2}}, \quad (17)$$

где $w_{O_2} = k_1 [R^\cdot] [O_2]$, т. е. ρ_d будет уменьшаться с ростом концентрации O_2 . Скорость накопления ТВС в присутствии O_2 равна

$$w_{TBC} = w_m + \rho_d k_R [R^\cdot]^2 - k [TBC] \quad (18)$$

или

$$w_{TBC} = w_m + \frac{w_d w_R}{w_R + w_{O_2}} - k [TBC] \quad (19)$$

Как видно из соотношения (19), при $w_{O_2} \rightarrow 0$ выражение для w_{TBC} переходит в формулу (3). Если $w_{O_2} >> w_R$, т. е. практически все радикалы R^\cdot реагируют с O_2 , что характерно для тонких пленок или поверхностных слоев, когда $[RO_2^\cdot] >> [R^\cdot]$, то вероятность диспропорционирования ρ_d стремится к нулю:

$$\rho_d = w_d (w_R + w_{O_2})^{-1} = w_d w_{O_2}^{-1} \rightarrow 0$$

Выражение для скорости w_{TBC} в этом случае будут иметь вид

$$w_{TBC} = w_m - k [TBC] \quad (20)$$

При малых поглощенных дозах расходом ТВС можно пренебречь, и тогда получаем

$$w_{TBC} = w_m = A_m G_m P \quad (21)$$

$$[TBC] = w_m r = C\theta, \quad (22)$$

где $C = A_m G_m$. Отсюда следует, что образование ТВС в присутствии достаточно больших количеств кислорода ($[RO_2^\cdot] >> [R^\cdot]$) будет происходить в основном по молекулярному механизму. Концентрация ТВС линейно возрастает с поглощенной дозой (рис. 1), а скорость w_m пропорциональна мощности дозы P (рис. 2). При промежуточных концентрациях O_2 скорость w_{TBC} соответствует выражению (17), которое при небольших дозах облучения имеет вид

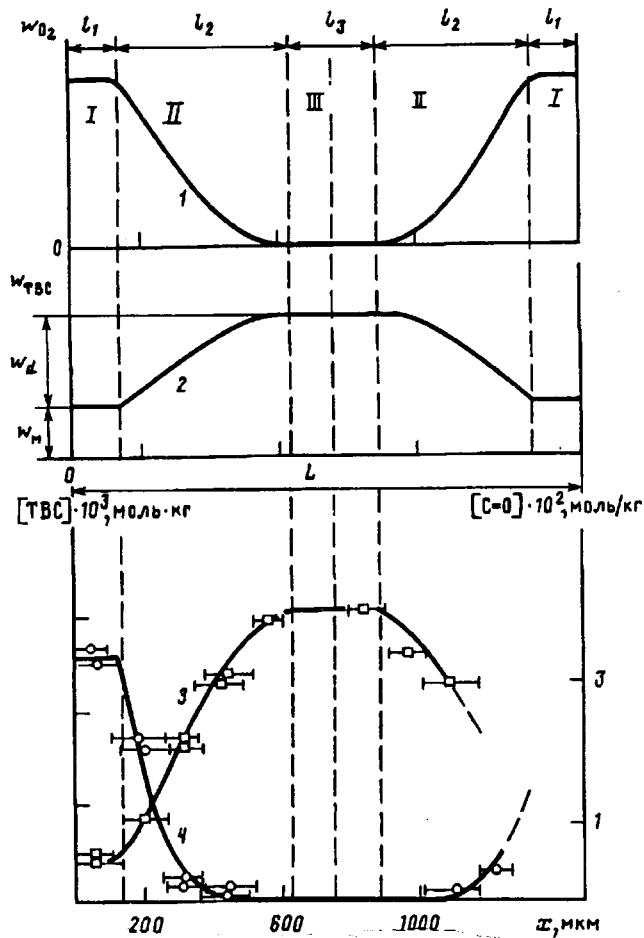


Рис. 3. Теоретическая схема распределения скорости окисления w_{O_2} (1) и скорости образования трансвиниленовых связей w_{TBC} (2) по сечению образца ПЭ толщиной L при радиационном окислении в диффузионном режиме. Штриховой линией показаны границы областей I, II и III. Кривые 3 и 4 — распределение концентрации ТВС и карбонильных групп соответственно, полученные при послойном анализе облученного на воздухе блока ПЭ толщиной $\approx 1,4$ мм. Мощность дозы 0,36 Гр/с, доза 0,12 МГр

$$w_{TBC} = w_m + \frac{w_d w_R}{w_R + w_{O_2}} \quad (23)$$

Радиолиз ПЭ в присутствии O_2 . Образование и распределение ТВС в образце ПЭ при радиационно-химическом окислении в диффузионном режиме. Диффузионный режим окисления характеризуется зависимостью скорости окисления от толщины образца пленки ПЭ и возникновением пространственной неравномерности (профиля) продуктов окисления по сечению образца [8, 9]. В работах [8, 9] показано, что в приповерхностном слое некоторой толщины l_1 скорость окисления w_o имеет нулевой порядок по кислороду и, следовательно, не зависит от расстояния от поверхности x , когда $x \leq l_1$. В этой области (рис. 3, область 1) $[RO_2] \gg [R]$ и обрыв кинетических цепей происходит при рекомбинации радикалов RO_2 . Следовательно, в области 1 ($x \leq l_1$) рекомбинацией алкильных радикалов можно пренебречь, и образование ТВС происходит в основном по молекулярному механизму со скоростью w_m .

В области 2 толщиной l_2 (рис. 3) скорость окисления изменяется пропорционально $[O_2]$ [8, 9]. Средняя концентрация радикалов R в этой области значительно превышает среднюю концентрацию RO_2 , и гибель кинетических цепей окисления происходит в основном при рекомбинации и диспропорционировании радикалов R' и г [8, 9]. Кроме этих реакций, протекающих в объеме, образование ТВС происходит и при диспропорционировании радикальных пар, образовавшихся в результате отрыва атомом H (или низкомолекулярным радикалом г) второго атома H вблизи ($\approx 0,5$ нм) от места своего образования в первичной реакции [9, 10]. Скорость диспропорционирования $w_d(x)$ в этой области зависит от расстояния от поверхности x и изменяется от нуля до некоторого предельного значения w_d . Таким образом, среднее значение скорости диспропорционирования в этой области составляет $0,5w_d$.

В наиболее удаленных от поверхности слоях (область 3) концентрацией кислорода и, следовательно, процессами окисления можно пренебречь. В этой области $[O_2] = 0$; $w_{O_2} \approx 0$; $[R] \gg [RO_2]$ и в основном происходят реакции рекомбинации алкильных радикалов.

Если поглощенная доза не очень велика (соответственно малы концентрации ТВС и скорость расходования ТВС), то скорость образования ТВС в этой области равна сумме скоростей w_m и w_d (рис. 3)

$$w_{TBC} = w_m + w_d, \quad (24)$$

т. е. практически реализуются условия облучения ПЭ в отсутствие O_2 . Таким образом, скорость образования ТВС в образце толщиной L равна сумме w_{TBC} в каждой области с учетом ее массовой доли

$$w_{TBC} = \frac{2l_1}{L} w_m + \frac{2l_2}{L} w_m + 0,5w_d \frac{2l_2}{L} + \frac{[L - 2(l_1 + l_2)]}{L} (w_m + w_d) \quad (25)$$

После преобразований получим

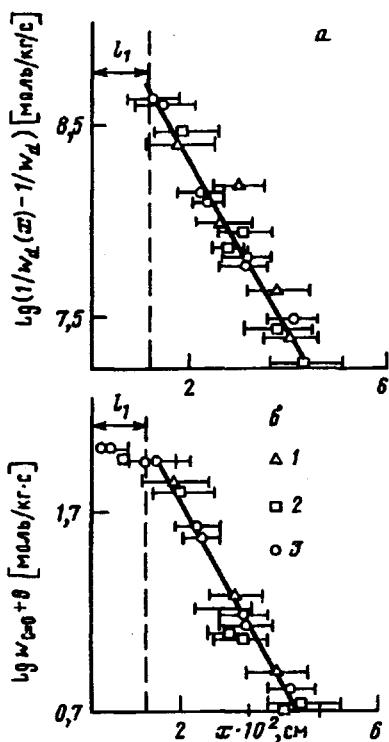
$$w_{TBC} = w_m + w_d - \frac{2l_1 + l_2}{L} w_d \quad (26)$$

Предложенная модель, представляющая образец в виде трех областей, является упрощенной, так как в реальном образце четких границ между областями не существует. В этом смысле можно говорить лишь о некотором значении расстояния от поверхности x , до (или после) которого с достаточной точностью соблюдаются определенные закономерности. Так, в области 1 ($x \leq l_1$) скорость окисления имеет нулевой порядок по кислороду, и отклонениями от нулевого порядка в этой области можно пренебречь. В области 2 ($l_1 < x \leq l_1 + l_2$) соблюдаются закономерности окисления, когда скорость реакции имеет первый порядок по кислороду. В области 3 ($l_1 + l_2 \leq x \leq 0,5L$) можно пренебречь вкладом реакции $R' + O_2 \rightarrow RO_2$ по сравнению с $R' + R' \rightarrow TBC, R - R$.

При облучении толстых образцов в них через некоторое время (значительно меньшее, чем время эксперимента) устанавливается стационарное распределение кислорода и таким образом реализуется случай стационарного ($d[O_2]/dt = 0$) диффузионного окисления. При достаточно большой толщине образца $L \rightarrow \infty$ концентрация кислорода и скорость окисления во внутренних слоях образца ($x > l_1$) изменяются согласно формуле

$$[O_2] = [O_2]_1 \exp [-(k_b/D)^{0.5} (x - l_1)] \quad (27)$$

Рис. 4. Зависимость $\lg \left(\frac{1}{w_d(x)} - \frac{1}{w_d} \right)$ от расстояния от поверхности x (а); показано также распределение скорости образования карбонильных групп $w_{\text{C}} = 0$ по сечению образца (б). Горизонтальными линиями показаны анализируемые слои, штриховой линией — l_1 . Мощность дозы 0,36 Гр/с; поглощенная доза: 0,06 (1); 0,12 (2); 0,2 МГр (3)



$$w_{O_2} = k_b [O_2] = k_b [O_2]_1 \exp [-(k_b/D)^{0.5} (x - l_1)] = \\ = w_0 \exp [-(k_b/D)^{0.5} (x - l_1)], \quad (28)$$

где $[O_2]_1$ — концентрация O_2 при $x = l_1$; l_1 — расстояние от поверхности, начиная с которого $w_{O_2} = k_b [O_2]_1$; k_b — эффективная константа окисления внутренней области ($x > l_1$) полимера; D — коэффициент диффузии O_2 в ПЭ; $w_0 = k_b [O_2]_1$; $w_{O_2} = w_0$ при $x = l_1$, т. е. в точке $x = l_1$ скорости реакции окисления по нулевому и первому порядку относительно $[O_2]$ совпадают. Как было показано [8, 9], эти уравнения справедливы и для продуктов окисления — карбонильных и гидроксильных групп. Подставляя соотношение (28) в выражение для w_{TBC} (23), получаем

$$w_{\text{TBC}} = w_m + \frac{w_d w_R}{w_R + w_0 \exp [-\lambda (x - l_1)]} \quad (29)$$

Здесь $\lambda = (k_b/D)^{0.5}$. Преобразуя выражение (29) с учетом того, что при $x \leq l_1$ (рис. 3, область 1) $w_{O_2} = k_b [O_2]_1 = w_0$, получаем

$$(w_{\text{TBC}} - w_m)^{-1} - w_d^{-1} = w_0 \exp [-\lambda (x - l_1)] (w_d w_R)^{-1} \quad (30)$$

или

$$(w_d(x))^{-1} - w_d^{-1} = w_0 \exp [-\lambda (x - l_1)] (w_d w_R)^{-1}, \quad (31)$$

где $w_d(x) = w_{\text{TBC}}(x) - w_m$; $w_{\text{TBC}}(x)$, $w_d(x)$ — значения скоростей в точке x ; w_d , w_R — предельные (т. е. в отсутствие O_2) значения скоростей. Значения w_d рассчитывали по разности $w_d = w_{\text{TBC}} - w_m$ (рис. 3), измеряя w_{TBC} при

облучении ПЭ на воздухе, когда $w_{TBC} = w_m$, и в вакууме, когда $w_{TBC} = w_m + w_d$. После логарифмирования выражения (31) получим

$$\lg \left(\frac{1}{w_d(x)} - \frac{1}{w_d} \right) = \lg \left(\frac{w_0}{w_d w_R} \right) - \frac{\lambda}{2,3} (x - l_1); \quad x > l_1 \quad (32)$$

Следовательно, в области 2 (при $l_1 < x \leq l_1 + l_2$) зависимость $\lg \left(\frac{1}{w_d(x)} - \frac{1}{w_d} \right) - x$ должна быть линейной. Действительно, как видно из результатов послойного анализа w_{TBC} в блоке ПЭ (рис. 4), зависимость логарифма разности обратных скоростей хорошо описывается прямой линией с наклоном λ_{TBC} , близким к наклону $\lambda_{C=O}$ для распределения карбонильных групп (таблица). Таким образом, уравнения (26)–(31) хорошо согласуются с экспериментом.

Формула (26) позволяет рассчитать длину l_2 переходной области 2. Как видно из выражения (26), до тех пор, пока толщина образца $L \leq L_k = 2l_1 + l_2$, скорость $w_{TBC} = w_m$, т. е. реакция диспропорционирования радикалов R· подавлена реакцией $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2$. Следовательно, образец пленки ПЭ толщиной $L_k = 2l_1 + l_2$ окисляется практически равномерно. Сравнивая выражение для толщины равномерно окисленного образца L_k с аналогичным выражением, полученным в [9] — $L_k \approx 2(l_1 + \lambda^{-1})$, получаем

$$l_2 = 2\lambda^{-1} = 2(D/k_B)^{0,5} \quad (33)$$

Таким образом, возможны следующие случаи.

$$1. L \leq 2l_1 + l_2; \quad w_{TBC} = w_m$$

$$2. L \approx 2l_1 + 2l_2; \quad l_3 = 0; \quad w_{TBC} = w_m + 0,5w_d$$

$$3. L \gg 2(l_1 + l_2), \text{ т. е. } l_3 \gg l_1 + l_2; \quad w_{TBC} \sim L^{-1} \text{ при } L^{-1} \rightarrow 0,$$

$$w_{TBC} \rightarrow w_m + w_d$$

Действительно, как видно из рис. 5, зависимость $w_{TBC} - L^{-1}$ удовлетворительно описывается прямой линией при $L > L_k \approx (2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ см}$ ($L^{-1} \leq 43 \text{ см}^{-1}$), отсекающей по оси ординат ($L^{-1} = 0$) значения $w_{TBC} = w_m + w_d$. При $L \leq L_k$ ($L^{-1} \geq 43 \text{ см}^{-1}$) скорость $w_{TBC} = w_m$ и не зависит

Скорость диспропорционирования w_d , рекомбинации w_r , суммарная скорость гибели $w_R = w_d + w_r$, радикалов R· и скорость образования ТВС по молекулярному механизму w_m и диффузионно-кинетические λ_{TBC} и $\lambda_{C=O}$ распределения ТВС и карбонильных групп по сечению образца

$P, \text{ ГPa}$	$w_d \cdot 10^8$	$w_r \cdot 10^8$	$w_R \cdot 10^8$	$w_m \cdot 10^8$	λ_{TBC}	$\lambda_{C=O}^*$
	моль/кг·с				см^{-1}	
0,225	$1,45 \pm 0,1$	0,5	1,95	0,9	120	110
0,36	$1,6 \pm 0,1$	0,7	2,3	$1,3 \pm 0,1$	105	115
3,55	16	7,1	23,1	17	125	140
5,7	34,5	14	48,5	32,5	130	135

* Данные работы [9].

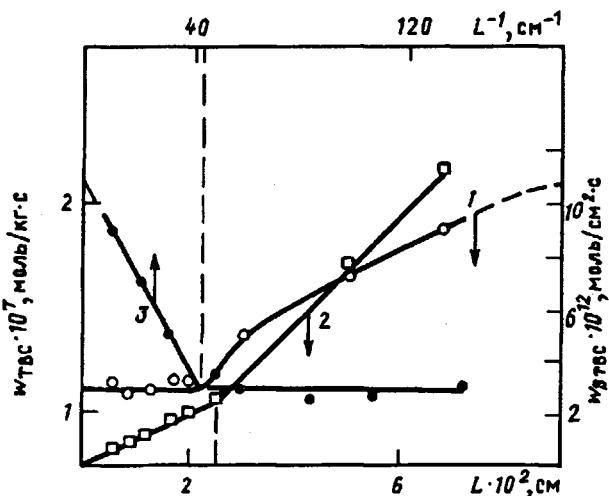


Рис. 5. Зависимость скорости образования ТВС от толщины образца ПЭ: 1 — массовая скорость образования ТВС w_{TBC} ; 2 — скорость образования ТВС, относенная к единице поверхности $w_s \text{ТВС}$; 3 — трансформация зависимости 1 в координатах $w_{\text{TBC}} - L^{-1}$. Мощность поглощенной дозы 2,19 Гр/с, поглощенная доза 0,15 МГр

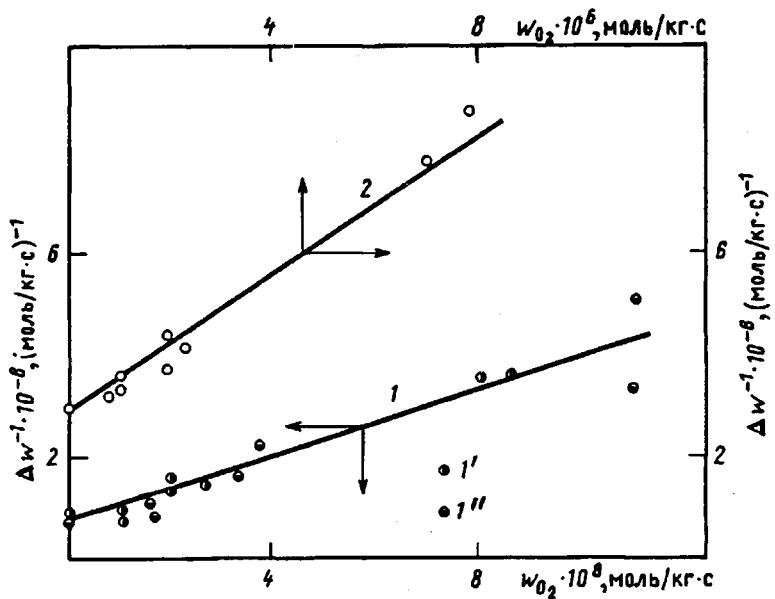


Рис. 6. Зависимость $\Delta w^{-1} = (w_{\text{TBC}} - w_w)^{-1}$ от скорости окисления $w_{O_2} = w_{C=O} + w_{OH}$. 1 — мощность дозы 0,36 Гр/с, поглощенная доза 0,06 (I') и 0,12 МГр (I''); 2 — мощность дозы 5,7 Гр/с, поглощенная доза 0,37 МГр

от $L(L^{-1})$. Используя экспериментальные значения L_k (рис. 5) и $l_1 \approx 6,5 \cdot 10^{-2}$ см [9], находим значение $l_2 = L_k - 2l_1 \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$ см, которое согласуется с расчетом по формуле (33) по данным [9] и экспериментом (рис. 5). Окончательно для скорости образования ТВС, отнесенной к единице массы образца, при радиационном окислении ПЭ в диффузионном режиме получим

$$w_{\text{ТВС}} = w_m + w_d - 2w_d [l_1 + (D/k_b)^{0.5}] L^{-1}, \quad (34)$$

где $l_1 = (2 [O_2]_0 D / w_o)^{0.5}$ [9], $[O_2]_0$ — равновесная концентрация O_2 (растворимость) в поверхностном слое ($x=0$) ПЭ. Скорость образования ТВС, отнесенная к единице поверхности ($w_s \text{ТВС}$), соответственно составит

$$w_s \text{ТВС} = w_m \rho L + w_d \rho L - 2w_d [l_1 + (D/k_b)^{0.5}] \rho \quad (35)$$

(ρ — плотность ПЭ). Как видно из рис. 5, при $L < L_k = 2 [l_1 + (D/k_b)^{0.5}]$ и при $L > L_k$ $w_s \text{ТВС}$ пропорциональна L с соответствующими уравнению (35) коэффициентами пропорциональности. Таким образом, уравнения (29)–(35) позволяют описать изменения скорости $w_{\text{ТВС}}$ в образце толщиной L при радиационном окислении ПЭ.

Из выражения (23) получаем

$$(w_{\text{ТВС}} - w_m)^{-1} = w_d^{-1} + w_{O_2} (w_d w_R)^{-1} \quad (36)$$

Зависимость $\Delta w^{-1} = (w_{\text{ТВС}} - w_m)^{-1} - w_{O_2}^{-1}$ согласно уравнению (36) должна описываться прямой линией с наклоном $(w_d w_R)^{-1}$, отсекающей на оси ординат отрезок, равный w_d^{-1} . Для проверки справедливости уравнения (36) использовали экспериментальные результаты послойного анализа $w_{\text{ТВС}}$ и продуктов окисления (группы C=O и OH) при диффузионном режиме радиационного окисления блока ПЭ. Для этого определяли значения $w_{O_2} = w_{C=O} + w_{OH}$ в одном и том же слое на расстоянии x от поверхности, где $x > l_1$. Как видно из рис. 6, экспериментальные результаты хорошо ложатся на прямую линию в координатах уравнения (36). Из отрезка, отсекаемого на оси ординат (рис. 6), можно найти значение скорости диспропорционирования w_d . Используя найденные значения w_d , можно по тангенсу угла наклона определить значение суммарной скорости гибели алкильных радикалов w_R . По разности $w_R - w_d = w$, можно вычислить скорость реакции рекомбинации w_r . Значения w_d , w , w_R , найденные по описанному выше методу, представлены в таблице.

Из условия стационарности, т. е. равенства скоростей инициирования $w_i = fP$ и гибели w_R алкильных радикалов, получаем

$$w_i = w_R = fP \quad (37)$$

Подставляя в выражения (3) для скоростей w_d и w_r стационарную концентрацию радикалов R^\cdot (формула (7)), получаем

$$w_d = k_d k_R^{-1} fP, \quad w_r = k_r k_R^{-1} fP \quad (38)$$

Из уравнений (37) и (38) следует, что скорости w_d , w_r и w_R пропорциональны мощности дозы. Действительно, как видно из рис. 2, w_d , w_r и w_R линейно зависят от мощности дозы P .

Из уравнения (37) с учетом размерностей входящих в него величин можно рассчитать значение радиационно-химического выхода G_R радикалов

R^{\cdot} при комнатной температуре облучения. Было найдено, что величина G_R не зависит от мощности дозы и составляет $\approx 0,7 \pm 0,1$ радикала на 100 эВ, что согласуется с литературными данными [5].

Предложенная модель хорошо согласуется с экспериментом и позволяет разделить и оценить вклады реакций образования ТВС по молекулярному (распад ионизированных и возбужденных фрагментов макромолекул) и радикальному механизму (диспропорционирование радикалов R^{\cdot}). Полученные на основе модели уравнения позволяют описать распределение скорости образования ТВС по глубине образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М., 1987. С. 169.
2. Борзов М. С., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А. //Химия высоких энергий. 1985. Т. 18. № 1. С. 15.
3. Adams J. H.//J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 88. P. 1077.
4. Иванов В. С. Радиационная химия полимеров. Л., 1988. С. 147.
5. Доул М.//Кристаллические полиолефины/Под ред. Раффа Р. А., Дока К. В. Т. 2. М., 1970. С. 386.
6. Dol M., Milner D. C., Williams T. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1580.
7. Дорофеев Ю. И., Скурат В. Е.//Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 3. С. 255.
8. Кирюшин С. Г., Далинкевич А. А., Шляпников Ю. А.//Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1453.
9. Далинкевич А. А., Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А.//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 12. С. 883.
10. Миличук В. К., Клинишонт Э. Р., Пицежецкий С. Я.//Макрорадикалы. М., 1980. С. 36.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
11.07.91

A. A. Dalinkevich, S. G. Kiryushkin, Yu. A. Shlyapnikov

INFLUENCE OF RADIATION-INDUCED OXIDATION OF POLYETHYLENE ON REGULARITIES OF FORMATION OF TRANSVINYLENE BONDS

Summary

Regularities have been studied and kinetic parameters have been determined for the process of accumulation of transvinylene bonds in PE in the course of its radiolysis (γ -irradiation) in the absence of oxygen and in the course of radiation-induced oxidation in kinetic and diffusional regimes. The kinetic model taking into account the inhibiting action of O_2 on disproportionation of alkyl radicals is proposed. This model well describes the experimental data and permits to evaluate the contributions of transvinylene bonds following the molecular mechanism (decay of ionized and excited by irradiation macromolecules fragments) and radical mechanism (disproportionation of R^{\cdot} radicals). The proposed model in combination with diffusion-kinetic equations permits to describe the three-dimensional distribution of transvinylene bonds in the depth of a sample and the dependence of the rate of their formation on conditions of irradiation: dose power, O_2 concentration and oxidation rate.