

УДК 541(127+64+15):539.3

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ПРОЧНОСТЬ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНА. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

© 1993 г. А. А. Далинкевич*, И. М. Пискарев**, Ю. А. Шляпников*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

**Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 01.12.92 г.

Изучены закономерности окисления и уменьшения прочности ультраориентированных волокон из высокомолекулярного ПЭ при окислении на воздухе, инициированном рентгеновским излучением. Скорость накопления карбонильных групп при мощности поглощенной дозы $P \leq 2$ Гр/с пропорциональна $P^{0.5}$, а при $P > 2$ Гр/с пропорциональна P . Скорость снижения прочности ультраориентированных волокон ПЭ описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка относительно концентрации наиболее выпрямленных, держащих нагрузку проходных цепей в аморфных областях полимера. Эффективная константа этого процесса определяется механизмом окисления, т.е. видом зависимости скорости накопления карбонильных групп от мощности дозы (соответственно скорости инициирования). Предложена структурно-кинетическая модель уменьшения прочности волокон при радиолизе на воздухе, учитывающая особенности структуры ориентированного полимера и кинетики его окисления.

Изменение механических свойств ПЭ при радиолизе исследовали во многих работах, посвященных как радиационной модификации [1 - 6], так и радиационному старению ПЭ [6 - 8]. Как правило, в этих работах использовали в основном изотропные или незначительно ориентированные в процессе экструзии пленки ПЭ [6]. Кинетические закономерности изменения механических свойств высокоориентированных ПЭ-волокон при радиолизе, и в особенности при радиационном окислении, изучены недостаточно.

Цель настоящей работы – установление кинетических закономерностей изменения прочности волокон ПЭ при их радиационном окислении и выяснение взаимосвязи кинетики окисления с изменением прочности полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы некрученых нитей (пучок параллельных волокон) из высокомолекулярного ПЭ с $\bar{M}_w \sim 4 \times 10^6$, полученные методом вытяжки из раствора полимера [9]. Степень кристалличности ~85%, температура плавления кристаллитов, определяемая методом дифференциальной сканирующей калориметрии (прибор DSC-2, Perkin-Elmer, скорость повышения температуры 2.5 град/мин), составляла $143.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, что соответствует кристаллитам с выпрямленными цепями [10].

Прочность при растяжении исходных нитей 2.8 ГПа, линейная плотность 19 текс (~100 волокон). Облучение нитей ПЭ проводили на воздухе рентгеновским излучением с максимальной энергией тормозного спектра 45 - 70 кэВ. Мощность поглощенной дозы P изменяли в интервале 0.16 - 10 Гр/с, интервал поглощенных доз составлял 0 - 0.35 МГр. Облучение проводили при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ или $80 \pm 2^\circ\text{C}$.

Разрушающую нагрузку измеряли на разрывной машине FP-10 при скорости подвижного захвата 5 см/мин. База измерений составляла 90 мм и была одинакова для всех образцов. Используемая рентгеновская трубка обеспечивала зону облучения в виде круга диаметром 50 мм, так что воздействию облучения подвергалась только средняя часть образца. Крайние части отрезка нити, которые впоследствии помещались в захваты разрывной машины, получали дозу в ~100 раз меньшую, чем доза в центральной (рабочей) части образца. Перед механическими испытаниями захватные части образцов нитей (как облученных, так и исходных) с целью их дополнительного укрепления заклеивали между двумя слоями плотной бумаги. Прочность при растяжении рассчитывали как среднее значение по результатам испытаний не менее чем 10 образцов.

Анализ продуктов радиационно-окислительной деструкции ПЭ (карбонильных групп C=O) проводили методом инфракрасной спектроскопии. Для этого нити ПЭ после старения сначала

спрессовывали в пленку в инертной среде (вакуум 10^{-1} мм рт.ст.) при температуре $155 \pm 5^\circ\text{C}$ и затем записывали ИК-спектры пропускания полученных пленок на спектрофотометре "Specord IR-71". Концентрацию карбонильных групп в полимере рассчитывали по величине оптической плотности в области $1710 - 1740 \text{ см}^{-1}$, принимая коэффициент экстинции равным 300 кг/моль [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Деформационно-прочностные свойства ориентированных аморфно-кристаллических полимеров обусловлены в основном структурой аморфных областей [12]. При наложении растягивающей нагрузки прочность определяется количеством проходных цепей, способных воспринимать и держать нагрузку [12]. Так как проходные цепи в аморфных областях могут иметь различную длину, конформацию и ориентацию, соответственно они различаются по способности воспринимать и нести механическую нагрузку. Следовательно, в нагруженном волокне возникает некоторое распределение проходных цепей по степени их нагруженности. Наиболее длинные цепи нагружены минимально, наиболее короткие, т.е. предельно выпрямленные и ориентированные вдоль направления действия силы – максимально.

В связи с этим представлялось целесообразным использовать введенное в работе [4] понятие эквивалентных держащих нагрузку проходных цепей (в дальнейшем просто держащих цепей), под которыми подразумеваются выпрямленные равнодлинные цепи, которые обеспечивают такие же суммарные значения прочности и модуля упругости при растяжении, как и реальная совокупность разнонагруженных (неэквивалентных) проходных цепей в аморфной прослойке.

В работе [4] было показано, что прочность при растяжении ориентированного ПЭ-волокна пропорциональна доле проходных цепей. Механическая нагрузка, разрушающая полимерный образец, затрачивается как на разрыв держащих проходных цепей, т.е. ковалентных связей, так и на преодоление межмолекулярных (водородных, дисперсионных и т.п.) связей [13, 14].

Примем, что прочность полимера при растяжении σ равна сумме как минимум двух слагаемых σ_n и σ_∞ . Первое из них σ_n соответствует вкладу держащих проходных цепей в экспериментально измеряемую прочность и пропорционально их концентрации в аморфной прослойке

$$\sigma_n = \alpha N, \quad (1)$$

где N – концентрация держащих проходных цепей в аморфной фазе полимера, α – коэффициент пропорциональности.

Другое слагаемое σ_∞ отвечает межмолекулярному взаимодействию макроцепей всех видов в

аморфных областях. Измеряемая прочность σ равна

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_\infty \quad (2)$$

Прочность исходного полимера σ_0 составляет

$$\sigma = \sigma_{0n} + \sigma_\infty, \quad (3)$$

где

$$\sigma_{0n} = \alpha N_0 \quad (4)$$

и N_0 – доля держащих проходных цепей в исходном полимере, т.е. когда время старения $t = 0$, σ_{0n} – компонента начальной прочности, соответствующая вкладу проходных цепей. Очевидно, что увеличение или уменьшение концентрации проходных цепей при различных воздействиях на полимер приводит к соответствующему изменению его прочности. Так, увеличение прочности радиационно-сшитого ПЭ связывается в работах [2 - 4] с увеличением количества проходных цепей, дополнительно образовавшихся при облучении полимера. Уменьшение прочности ПЭ, происходящее при окислении полимера, в работе [6] связывается окислительной деструкцией держащих проходных макроцепей, находящихся в аморфных межкристаллитных областях. Деструкция проходных цепей приводит к уменьшению их количества и, следовательно, прочности полимера. При облучении нитей ПЭ на воздухе в результате протекания радиационно-окислительной деструкции происходит накопление карбонильных групп (рис. 1) и наблюдается падение механической прочности полимера (рис. 2). Концентрацию карбонильных групп, образовавшихся при окислении, было предложено использовать в качестве оценки глубины деструкции и изменения механических свойств ПЭ [6, 15], так как образование этих групп происходит одновременно с разрывом макромолекул.

Количество проходных цепей в ПЭ может составлять 10 - 60% мас. % от аморфной части полимера [16]. Поэтому деструкция указанных цепей, ответственных за механическую прочность, может быть заметна и при небольшой глубине окисления.

Можно принять, что скорость расходования держащих проходных цепей в деструкционных процессах будет описываться законом первого порядка. Тогда, принимая в начальный момент при $t = 0$ величину $N = N_0$, а в момент времени t концентрацию держащих проходных цепей N , получим

$$N = N_0 \exp(-k_N t), \quad (5)$$

где k_N – эффективная константа расходования держащих нагрузку проходных цепей, зависящая от механизма деструкции. Тогда в соответствии с формулой (2) экспериментально измеряемые значения прочности σ будут описываться выражением

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_\infty = \sigma_{0n} \exp(-k_N t) + \sigma_\infty \quad (6)$$

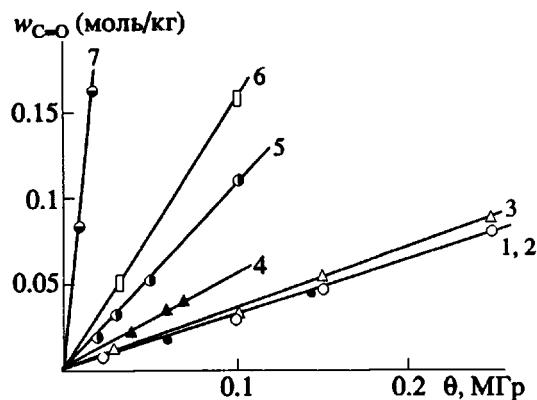


Рис. 1. Накопление карбонильных групп при радиационном окислении волокон ПЭ на воздухе при различных мощностях дозы и температуре. $P = 10$ (1); 5 (2); 2 (3); 0.8 (4); 0.3 (5, 7) и 0.16 Гр/с (6). $T = 22 \pm 2$ (1 - 6) и $80 \pm 2^\circ\text{C}$ (7).

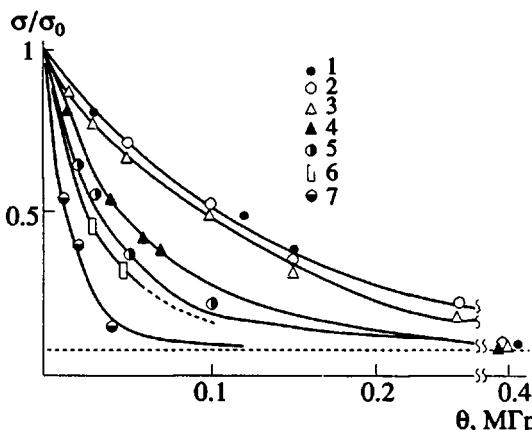


Рис. 2. Изменение относительной прочности при растяжении нитей ПЭ в ходе их радиационного окисления на воздухе при различных мощностях дозы и температуре. $P = 10$ (1); 5 (2); 2 (3); 0.8 (4); 0.3 (5, 7) и 0.16 Гр/с (6). $T = 22 \pm 2$ (1 - 6) и $80 \pm 2^\circ\text{C}$ (7). Разброс значений относительной прочности не превышает величины используемых графических символов. Штриховой линией показано предельное значение отношения σ/σ_0 , равное 8 - 10%, представляющее собой уровень, до которого происходит снижение прочности нитей и после которого σ практически не меняется.

Выражая σ_{0n} из соотношения (3), подставляя его в формулу (6) и логарифмируя, получим

$$\ln \left[\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \right] = -k_N t \quad (7)$$

При радиационном окислении поглощенная доза излучения пропорциональна времени облучения

$$\theta = Pt \quad (8)$$

Здесь P – мощность дозы излучения (Гр/с), и уравнение (7) примет вид

$$\ln \left[\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \right] = -G_\sigma \theta \quad (9)$$

или

$$\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \exp(-G_\sigma \theta), \quad (9a)$$

где $G_\sigma = k_N P^{-1}$ – кинетический коэффициент, имеющий размерность Гр⁻¹, т.е. радиационный выход падения прочности волокон ПЭ.

Таким образом, согласно рассматриваемой модели, снижение прочности полимера связывается в основном с уменьшением доли держащих нагрузку проходных цепей, и прочность при растяжении изменяется от исходного значения σ_0 до некоторого σ_∞ . Предельное значение σ_∞ , составляющее 8 - 10% от σ_0 , определяется уровнем, до которого происходит снижение прочности нитей; после этого уровня прочность σ практически не меняется (рис. 2). Действительно, как видно из рис. 3, изменение прочности нитей ПЭ при радиационном окислении хорошо описывается прямыми линиями в координатах уравнения (9) и, следовательно, рассмотренная модель находится в согласии с экспериментом.

Ранее в работе [6] была получена линейная зависимость прочности тонких пленок ПЭ от величины поглощенной дозы при облучении на воздухе

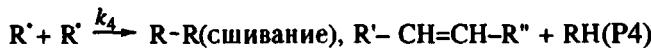
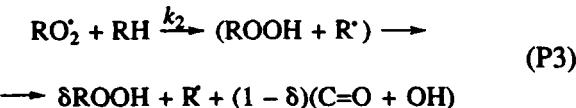
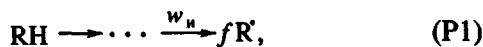
$$\sigma/\sigma_0 = 1 - q_\sigma \theta \quad (10)$$

(q_σ – коэффициент пропорциональности). Было найдено [6], что уравнение (10) соответствует эксперименту на начальных и не очень глубоких степенях превращения, не превышающих 30 - 35% падения прочности. Можно показать, что формула (10) является частным случаем уравнения (9a). Разложив экспоненту в ряд, получим

$$\sigma/\sigma_0 = 1 - G_\sigma \theta \quad (11)$$

Из сравнения соотношений (9a) и (11) видно, что эти выражения различаются лишь обозначениями входящих в них параметров. Как видно из рис. 3 и табл. 1, параметр G_σ , характеризующий быстроту падения прочности нитей ПЭ с ростом поглощенной дозы (т.е. наклон прямых на рис. 2), зависит от мощности дозы и температуры и, следовательно, определяется механизмом радиационно-окислительных превращений, при которых происходит разрыв держащих проходных цепей. Поэтому для выяснения взаимосвязи изменения прочности полимера с кинетикой его окисления целесообразно рассмотреть основные закономерности окисления ПЭ, инициированного рентгеновским излучением.

Радиационное окисление ПЭ может быть в основном описано следующей упрощенной схемой [6, 17]:



где k_1, k_2, k_4, k_5, k_6 и k_7 – константы скоростей записанных выше реакций продолжения и обрыва цепи; $w_n = fP$ – скорость образования свободных радикалов; f – эффективность инициирования; δ – выход гидропероксида в реакции (P3).

Деструкция макромолекул может происходить при радиально-индуцированном распаде гидропероксида в реакции продолжения цепи (P3) или при рекомбинации пероксидных радикалов (P6). В работах [6, 15, 18] был сделан вывод, что разрывы макромолекул ПЭ происходят в основном на стадии продолжения цепи (реакция (3)) одновременно с образованием концевых карбонильных групп. Из анализа схемы в предположении стационарности концентрации радикалов были получены следующие выражения для скоп-

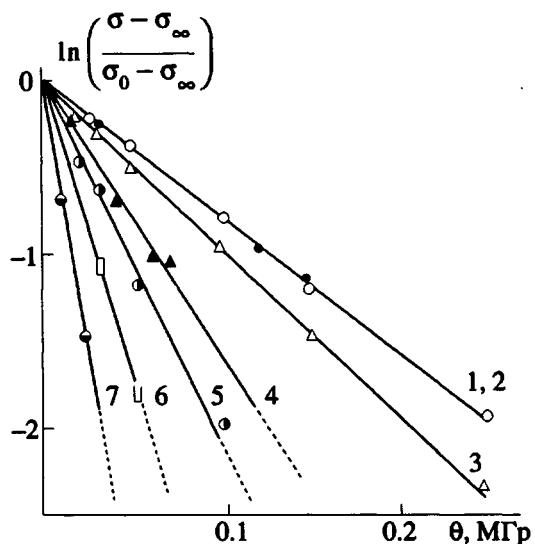


Рис. 3. Зависимость величины логарифма относительной прочности $(\sigma - \sigma_\infty)/(\sigma_0 - \sigma_\infty)$ от поглощенной дозы. Значения σ_∞ взяты на основе данных рис. 2 при времени облучения, когда зависимость σ от D выходит на плато ($\sigma_\infty \sim 0.1 \sigma_0$). $P = 10$ (1); 5 (2); 2 (3); 0.8 (4); 0.3 (5, 7) и $0.16 \text{ Гр}/\text{с}$ (6). $T = 22 \pm 2$ (1-6) и $80 \pm 2^\circ\text{C}$ (7).

ности поглощения кислорода, скорости накопления и концентрации карбонильных групп:

$$w_{O_2} = k_2 k_6 [RH] w_n^{0.5}, \quad (12)$$

$$w_{C=O} = \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} [RH] (fP)^{0.5} = a [RH] P^{0.5}, \quad (13)$$

$$w_{C=O} t = a [RH] P^{-0.5} \theta, \quad (14)$$

где $\beta_{C=O}$ – выход карбонильных групп на 1 моль поглощенного O_2 , $[RH]$ – концентрация полимера, выраженная в молях мономерных звеньев на 1 кг,

$$a = \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} f^{0.5}$$

Таблица 1. Кинетические параметры радиационного окисления и изменения прочности волокон высокоориентированного ПЭ

$P, \text{Гр}/\text{с}$	$T, ^\circ\text{C}$	$G_\sigma, \text{МГр}^{-1}$	$\frac{G_{C=O}}{100 \text{ эВ}}$	$w_{C=O} \times 10^7, \text{ моль} \text{ кг}^{-1} \text{ с}$	$a[RH]^* \times 10^7$	$b[RH]^{**} \times 10^7$
0.16	22 ± 2	28.6	15.5	2.66	5.5	–
0.33	22 ± 2	22	10.4	3.55	5.5	–
0.8	22 ± 2	16.5	5.8	4.6	5.5	–
2.0	22 ± 2	10	3.6	7.4	5.5	–
5.0	22 ± 2	8	3.1	16	–	3 ± 0.2
10	22 ± 2	8	2.9	30	–	3 ± 0.2
0.33	80 ± 2	73	80	25	–	3 ± 0.2
10	80 ± 2	18.2	12.2	124	–	3 ± 0.2

* Параметр уравнения (13), $a[RH] = w_{C=O} P^{-0.5}$ ($P \leq 2 \text{ Гр}/\text{с}$).

** Параметр уравнения (15), $b[RH] = w_{C=O} P^{-1}$ ($P \geq 2 \text{ Гр}/\text{с}$).

Как видно из рис. 1, зависимости $w_{C=O} - \theta$ в соответствии с уравнением (14) представляют собой прямые линии, наклон которых уменьшается с ростом мощности дозы. По наклону прямых $w_{C=O} - \theta$ рассчитывали скорость накопления карбонильных групп $w_{C=O}$ и соответственно значения радиационных выходов $G_{C=O}$ (молекул/100 эВ), представленные в табл. 1. При небольших мощностях дозы ($P \leq 2$ Гр/с) наклон прямых $\lg w_{C=O} - \lg P$ равен ~ 0.5 , т.е. скорость накопления карбонильных групп пропорциональна $P^{0.5}$, что характерно для квадратичного обрыва цепей. Таким образом, в рассмотренном интервале изменения мощности дозы схема и уравнения (13) и (14) находятся в согласии с экспериментом.

При мощности дозы $P > 2$ Гр/с наклон прямых $w_{C=O} - \theta$ (рис. 1) и соответственно радиационный выход $G_{C=O}$ (табл. 1) практически не зависят от P . В этом интервале изменения мощности дозы наклон прямой $\lg w_{C=O} - \lg P$ (рис. 4) составляет ~ 1 . Причины смены порядка скорости накопления карбонильных групп по мощности дозы могут быть различными и они анализировались в работе [6]. Согласно указанной работе, наблюдаемый эффект связан с пространственной неоднородностью процесса радиационного окисления и объясняется преимущественным протеканием реакции в областях поглощения энергии излучения (шпорах), где большая часть активных частиц гибнет парами по закону первого порядка. При радиационном инициировании окисление протекает как в областях поглощения энергии (шпорах), так и вне этих областей за счет части радикалов, вышедших в объем полимера. При низких мощностях дозы свободные радикалы, вышедшие в объем, дают достаточно длинные кинетические цепи ($w_{C=O} \sim P^{0.5}$), в которых количество прореагированного кислорода значительно превышает его количество, прореагированное внутри шпор. С увеличением мощности дозы количество кислорода, поглощенное вне шпор, уменьшается (соответственно уменьшается длина кинетической цепи этого процесса), а количество кислорода, прореагированного внутри шпор и в актах инициирования, в объеме будет увеличиваться. Поэтому при достаточно большом значении P количество кислорода, поглощенное внутри шпор, превысит его количество, вступившее в реакцию вне их. В этом случае кинетика окисления будет определяться законами гибели радикалов в областях поглощения энергии. Линейная зависимость $w_{C=O}$ от мощности дозы соответствует линейной гибели радикалов в этих областях с константой k_1 (реакция Р7)

$$w_{C=O} = \beta_{C=O} k_2 k_1^{-1} [RH] w_a = b[RH]P, \quad (15)$$

где $b = \beta_{C=O} k_2 k_1^{-1} f$.

Кроме рассмотренного объяснения, линейность $w_{C=O} \sim P$ может также быть связана и с линейным обрывом кинетических цепей в объеме

при радиационном окислении ориентированного ПЭ с высокой степенью кристалличности (~85% за счет захвата части радикалов в кристаллических областях ПЭ, лишенных O_2 [18]). Такое предположение косвенно подтверждается данными другой работы [9], в которой при радиационном окислении пленок ПЭ с низкой степенью кристалличности (~40%) скорость окисления $w_{C=O}$ была пропорциональна $P^{0.5}$ во всем изученном интервале мощности дозы 0.16 - 10 Гр/с. По-видимому, наблюдавшаяся в нашем эксперименте зависимость $w_{C=O} \sim P$ может быть связана с обеими отмеченными выше причинами, детальное исследование которых выходит за рамки этой статьи. Для данной работы, как будет указано ниже, важен сам факт, что $w_{C=O}$ может иметь порядок по мощности дозы 0.5 (при $P \leq 2$ Гр/с) или 1 (при $P \geq 2$ Гр/с). Определенные из экспериментальных данных параметры, входящие в уравнение (13) и (15), составляют: $a[RH] \approx 5.5 \times 10^{-7}$ моль/кг $c^{0.5}$ Гр $^{0.5}$ и $b[RH] \approx 3 \times 10^{-7}$ моль/кг Гр.

При радиационном окислении ПЭ образование кислородсодержащих групп (в том числе и карбонильных) и расходование мономерных звеньев RH происходит в одном и том же процессе (реакция (Р3)). Следовательно, скорости этих процессов будут пропорциональны и противоположны по знаку

$$d[RH]/dt = -\gamma w_{C=O} = -\gamma \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} [RH](fP)^{0.5}, \quad (16)$$

где γ - стехиометрический коэффициент.

При анализе взаимосвязи кинетики окисления и изменения прочности полимера необходимо учитывать по меньшей мере следующие три момента.

Во-первых, режим окисления: кинетический, диффузионный или переходный [6 - 8, 20]. В толстых образцах или при высокой скорости реакции (например, при большой мощности дозы) окисление может протекать в диффузионном режиме и сшивание (реакция (Р4)) в удаленных от поверхности слоях может заметно влиять на величину прочности и на характер ее изменения с дозой [6, 8].

В условиях нашего эксперимента, т.е. при облучении на воздухе тонких волокон (≈ 10 мкм) и небольших мощностях дозы (соответственно w_a), окисление происходит в кинетическом режиме, т.е. равномерно по всему объему волокна. При этом практически все радикалы R[·] переходят в RO₂[·] и реакцией сшивания (Р4) можно пренебречь. Высокая степень ориентации полимера также понижает вероятность данного процесса [2 - 4]. В связи с этим наблюдаемые изменения механической прочности связаны в основном с протеканием процессов окислительной деструкции.

Во-вторых, в уравнениях (13) и (15) необходимо использовать концентрацию держащих

проходных цепей, а не концентрацию мономерных звеньев, принадлежащих цепям всех типов. Так как концентрация полимерных цепей (в том числе проходных) в аморфных областях значительно ниже концентрации монозвеньев, присоединение небольшого количества кислорода (0.01 - 0.1 моля на 1 кг полимера), сопровождающееся разрывом макромолекул и практически не меняющее [RH], может привести к заметному уменьшению количества недеструктированных держащих нагрузку проходных цепей в аморфных областях.

Переходя в формулах (13) и (15) от концентрации мономерных звеньев RH к концентрации держащих проходных цепей N

$$N = \frac{[RH]_n}{X_{cp}} = \frac{n[RH]}{X_{cp}}, \quad (17)$$

где $[RH]_n$ и n – соответственно концентрация монозвеньев, принадлежащих проходным цепям и их доля от суммарной концентрации монозвеньев [RH], принадлежащих цепям всех типов; X_{cp} – среднее количество мономерных звеньев, составляющих эквивалентную держащую проходную цепь, получаем

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\left[\frac{\gamma w_{C=O} n}{X_{cp}}\right] = \\ &= -\gamma \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} [N] (fP)^{0.5} = ANP^{0.5} \end{aligned} \quad (18)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\left[\frac{\gamma w_{C=O} n}{X_{cp}}\right] = \\ &= -\gamma \beta_{C=O} k_2 k_6^{-1} [N] (fP) = BNP \end{aligned} \quad (19)$$

$$(A = \gamma \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} f^{0.5}; B = \gamma \beta_{C=O} k_2 k_6^{-1} f).$$

В-третьих, необходимо учитывать соотношение внутри- и межмолекулярного развития окисления (и соответственно деструкции) макромолекул, а при заметной глубине окисления и их повторное окисление, т.е. когда цепь окисления развивается на участке уже ранее окисленной и, следовательно, деструктированной макромолекулы. Поскольку проходная цепь теряет способность держать механическую нагрузку уже после первого разрыва, образовавшиеся в результате окисления неоднократные разрывы цепи (например, при внутримолекулярном развиции окисления или при повторном окислении) по своему влиянию на механическую прочность полимера равнозначны только одному акту превращения проходной цепи в непроходную, т.е. одному акту расходования проходных цепей. Поэтому при анализе кинетики расходования проходных цепей и соответственно кинетики изменения прочности полимера влиянием повторного окисления можно пренебречь.

При окислительной деструкции полимера возможны два предельных случая, когда цепи окисления и разрывы макроцепей распространяются и гибнут преимущественно межмолекулярно или внутримолекулярно.

В первом случае каждый акт реакции продолжения цепи (реакция (P3)), сопровождающейся с определенной вероятностью разрывом макромолекулы с образованием концевой карбонильной группы, будет происходить на "новой" макроцепи. Кинетика расходования проходных цепей при этом будет описываться уравнениями (18) и (19).

В том случае, если цепи окисления развиваются и гибнут преимущественно внутримолекулярно, то все v актов реакции продолжения цепи, сопровождающиеся разрывами макромолекул, будут эквивалентны одному акту расходования макроцепей. Кинетика расходования держащих проходных цепей в данном случае описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\frac{(w_{O_2})_n (1-\delta)}{v} = \\ &= -k_2 k_6^{-0.5} w_n^{0.5} \frac{(1-\delta)}{v} N = -CP^{0.5} N \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\frac{(w_{O_2})_n (1-\delta)}{v} = \\ &= -k_2 k_6^{-1} w_n \frac{(1-\delta)}{v} N = -QPN, \end{aligned} \quad (21)$$

где v – длина кинетической цепи, $(w_{O_2})_n$ – скорость окисления проходных цепей,

$$C = k_2 k_6^{-0.5} (1-\delta) v^{-1}, Q = k_2 k_6^{-1} f (1-\delta) v^{-1}.$$

Когда вклады межмолекулярной и внутримолекулярной окислительной деструкции сравнимы, расходование держащих нагрузку проходных цепей описывается комбинацией уравнений (18) и (20) или (19) и (21)

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= - [\Phi_u \gamma \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} (fP) + \Phi_b k_2 k_6^{-0.5} \times \\ &\times (fP)^{0.5} (1-\delta) v^{-1}] N = -(\Phi_u A + \Phi_b C) P^{0.5} N \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= - [\Phi_u \gamma \beta_{C=O} k_2 k_6^{-1} (fP) + \Phi_b k_2 k_6^{-1} \times \\ &\times (1-\delta) v^{-1} fP] N = -(\Phi_u B + \Phi_b Q) PN, \end{aligned} \quad (23)$$

где Φ_u и Φ_b – вероятности межмолекулярного и внутримолекулярного развития цепи окисления соответственно.

Из сравнения выражений (18) - (23) видно, что во всех рассмотренных случаях расходование держащих проходных цепей описывается кинетическими уравнениями первого порядка, различающимися лишь значениями эффективных парамет-

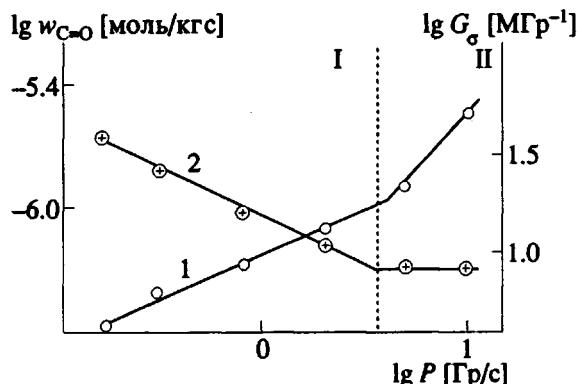


Рис. 4. Зависимость скорости накопления карбонильных групп (1) и параметра G_σ (2) от мощности дозы. I – область, где $w_{C=O} \sim P^{0.5}$ и $G_\sigma \sim P^{-0.5}$; II – область, где $w_{C=O} \sim P$ и $G_\sigma = \text{const.}$

ров, стоящих перед N . Поскольку в ориентированном ПЭ преобладает межмолекулярное развитие цепи окисления [18, 21], следует ожидать, что расходование проходных цепей и изменение прочности будет в основном описываться уравнениями (18) и (19).

Интегрируя выражения (18) и (19) в пределах от $t = 0$, $N = N_0$ до t , N , получаем

$$N = N_0 \exp(-AP^{0.5}t) \quad (24)$$

$$N = N_0 \exp(-BPt) \quad (25)$$

Из выражений (24), (25) и (1), (4) получаем следующие уравнения для компоненты прочности σ_n :

$$\sigma_n = \alpha N = \alpha N_0 \exp(-AP^{0.5}t) = \sigma_{0n} \exp(-AP^{0.5}t) \quad (26)$$

$$\sigma_n = \alpha N = \alpha N_0 \exp(-BPt) = \sigma_{0n} \exp(-BPt) \quad (27)$$

Переходя в формулах (26), (27) от времени t к поглощенной дозе θ , получаем зависимость измеряемой прочности σ от поглощенной дозы

$$\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \exp(-AP^{0.5}\theta) \quad (28)$$

$$\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \exp(-B\theta) \quad (29)$$

После выражения параметров A и B через составляющие их константы отдельных стадий окисления, уравнения (28) и (29) примут вид

$$\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \exp(-\gamma \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} f^{0.5} P^{0.5} \theta) \quad (30)$$

$$\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \exp(-\gamma \beta_{C=O} k_2 k_n^{-1} f \theta) \quad (31)$$

Как видно из формул (30) и (31), при квадратичном обрыве цепей окисления показатель экспоненты, описывающий уменьшение проч-

ности полимера, содержит обратный квадратный корень из мощности дозы, а при линейном обрыве цепей (31) он не зависит от мощности дозы.

$$G_\sigma = AP^{-0.5} = \gamma \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} f^{0.5} P^{-0.5}, \quad (32)$$

если $w_{C=O} \sim P^{0.5}$ ($P \leq 2$ Гр/с)

$$G_\sigma = B = \gamma \beta_{C=O} k_2 k_n^{-1} f, \quad (33)$$

если $w_{C=O} \sim P$ ($P \geq 2$ Гр/с).

Действительно, как видно из рис. 4, уравнения (22) и (23) находятся в согласии с экспериментом и кинетический параметр G_σ в соответствующих интервалах изменения мощности дозы (соответственно и скорости инициирования) пропорционален $P^{-0.5}$ или не зависит от P .

Уравнения (28) - (33) устанавливают взаимосвязь между закономерностями радиационного окисления ПЭ-волокон и кинетикой изменения их прочности в этом процессе.

Отсюда также следует, что вклад радиационной деструкции макроцепей (т.е. непосредственно под действием излучения) в потерю прочности полимера значительно ниже по сравнению с вкладом радиационно-окислительных превращений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 234.
- Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. М.: Химия, 1984. С. 100.
- Сирота А.Г. // Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1981. С. 20.
- Сирота А.Г., Верховец А.П., Утевский Л.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 661.
- Гордиенко В.Г. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка, 1986. С. 176.
- Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шемаров Ф.В., Шляпников Ю.А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219.
- Быстрицкая Е.В., Быков Е.В., Карпухин О.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 776.
- Быков Е.В., Быстрицкая Е.В., Карпухин О.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 663.
- Харченко Е.Ф. // Хим. волокна. 1990. № 4. С. 361.
- Андранинова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
- Adams J.H. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. No. 5. P. 1077.
- Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. С. 30.
- Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978. С. 173.
- Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.К. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Химия, 1974. С. 150.
- Эмануэль Н.М., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П., Торсуева Е.С., Гумагалиева К.З., Моисеев Ю.В.,

- Шляпников Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 408.
16. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марухин В.А., Мясникова Л.П., Попов А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
17. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. С. 325.
18. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1985. С. 88, 89.
19. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Кирюшкин С.Г. // Химия высоких энергий. 1991. № 1. С. 38.
20. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 883.
21. Попов А.А., Рапонорт А.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. С. 88.

Radiation-Induced Oxidation and Its Effect on the Strength of Ultraoriented Polyethylene Fibers. Kinetic Model

A. A. Dalinkevich*, I. M. Piskarev**, and Yu. A. Shlyapnikov*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, 11989 Russia

Abstract – The oxidation and decrease in strength of ultraoriented high-molecular-weight polyethylene fibers were studied under air oxidation induced by X-ray irradiation. The rate of accumulation of carbonyl groups at radiation dose rate $P \leq 2$ Gy/s is proportional to $P^{1/2}$; at $P > 2$ Gy/s it is proportional to P . The rate of decrease in the fiber strength can be described by a pseudo- first order equation with respect to the concentration of the most extended load-bearing tie molecules in amorphous regions of the polymer. The apparent rate constant is determined by the details of the oxidation mechanism, i.e., by the dependence of the rate of accumulation of carbonyl groups upon the radiation dose rate (i.e., the rate of initiation). A structural-kinetic model is proposed which describes the decrease in the fiber strength during radiolysis in air. The model takes into account the peculiarities of the structure and the oxidation kinetics of the oriented polymer.