

УДК 541(64+15):539.3

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН В ПРИСУТСТВИИ АНТИОКСИДАНТА

© 1997 г. А. А. Далинкевич*, И. М. Пискарев**, Ю. А. Шляпников*

* Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4

** Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 03.08.95 г.

Принята в печать 03.06.96 г.

Исследована взаимосвязь окисления и изменения прочности высокоориентированных ПЭ-волокон при облучении на воздухе рентгеновским излучением в широком интервале мощностей поглощенных доз $P = 0.02\text{--}15 \text{ Гр/с}$. Показано, что снижение прочности ПЭ-волокон происходит до некоторого предельного значения σ_{∞} , зависящего от мощности дозы, и может быть описано кинетическим уравнением псевдопервого порядка. Зависимость периода (дозы) индукции снижения прочности полимера от P описывается уравнением, учитывающим расход антиоксиданта как во вторичных реакциях цепного окисления, так и в первичных радиационно-химических реакциях. Определены кинетические зависимости и входящие в них параметры для накопления карбонилсодержащих продуктов окисления и снижения прочности стабилизированных ПЭ-волокон при их радиационном окислении в кинетическом режиме ($P \leq 1 \text{ Гр/с}$). Наблюдаемое при $P \geq 1 \text{ Гр/с}$ увеличение σ_{∞} связано с укорачиванием цепей окисления и их обрывом при рекомбинации алкильных радикалов, приводящей к сшиванию макромолекул. Рассмотрена структурно-кинетическая модель изменения прочности ПЭ-волокон в результате радиационного окисления, согласно которой скорость разрывадерживающих нагрузку проходных цепей пропорциональна их концентрации в аморфных областях.

Изменение механических свойств ПЭ при воздействии ионизирующих излучений исследовали в работах, посвященных радиационной модификации [1–4] и радиационному старению ПЭ [5–7]. При этом изучали изотропные или незначительно ориентированные при экструзии пленки ПЭ, как неингибированные [4], так и содержащие ингибитор окисления [6]. Радиационное сшивание и изменения структуры и механических свойств высокоориентированного ПЭ изучены в работах [7–13]. Радиационно-окислительные превращения и кинетика изменения механических свойств высокоориентированных полиолефинов, включая ПЭ-волокна, исследованы значительно меньше [14–16].

Цель настоящей работы – установление кинетических закономерностей изменения прочности волокон ПЭ, содержащих антиоксидант, при их окислительном радиолизе и выяснение взаимосвязи кинетики окисления с изменением прочности полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы некрученых нитей (пучок параллельных волокон), полученных методом вытяжки из расплава полимера [17]. Степень

кристалличности равна $\sim 75\%$. Температура плавления кристаллитов, определенная методом ДСК (прибор DSC-2, "Perkin-Elmer", скорость нагревания 2.5 град/мин), составляла $134 \pm 0.5^\circ\text{C}$, что соответствует кристаллитам со сложенными цепями [18]. Прочность при растяжении исходных нитей $910 \pm 15 \text{ МПа}$, линейная плотность 58 текс. Облучение нитей ПЭ проводили на воздухе рентгеновским излучением с максимальной энергией тормозного спектра $45\text{--}70 \text{ кэВ}$. Мощность поглощенной дозы P (интенсивность излучения) изменили в интервале $0.02\text{--}15 \text{ Гр/с}$, интервал поглощенных доз – $0\text{--}0.45 \text{ МГр}$. Облучение проводили на воздухе при комнатной ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) температуре.

Разрушающую нагрузку измеряли на разрывной машине "Instron-1186" при скорости подвижного зажима 5 см/мин . База измерений составляла 90 мм и была одинакова для всех образцов. Прочность при растяжении рассчитывали как среднее значение не менее чем для 10 образцов.

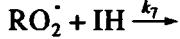
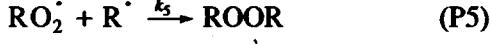
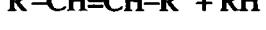
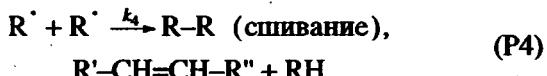
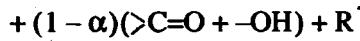
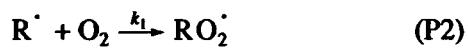
Содержание антиоксиданта (Ирганокс-10-10), определенное путем экстракции гептаном с последующим УФ-спектрофотометрическим анализом по методике [19], равно $1.8 \times 10^{-3} \text{ моль/кг}$.

Анализ продуктов радиационно-окислительной деструкции ПЭ (карбонильных групп C=O)

проводили методом ИК-спектроскопии. Для этого сначала по методике [4, 16] как исходные, так и окисленные нити ПЭ спрессовывали в пленку (нагревание в вакууме до 155°C в течение 2 мин и быстрое охлаждение в воде до комнатной температуры) и затем записывали ИК-спектры полученных пленок. Прессование в вакууме позволяло избегать дополнительного термоокисления полимера. При этом предполагали, что возможные различия между концентрациями карбонильных групп в радиационно-окисленном ПЭ-волокне и в полученной из него горячим прессованием в вакууме пленке незначительны вследствие достаточной термической устойчивости и низкой летучести основной доли карбонилсодержащих продуктов окисления полимера. Концентрацию карбонильных групп в полимере рассчитывали по оптической плотности в области 1700–1740 см⁻¹, принимая коэффициент экстинкции равным 300 кг/моль [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиационно-инициированное окисление ПЭ и других углеводородных полимеров в присутствии ингибитора ИН может быть описано упрощенной схемой [4, 16, 21]

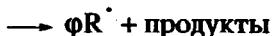
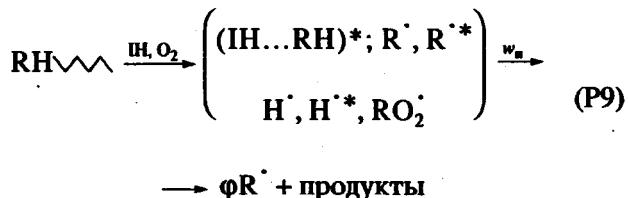


Здесь $k_1, k_2, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8$ – константы реакций продолжения и обрыва цепи, $w_i \sim P$ – скорость инициирования, P – мощность дозы, α – выход гидропероксида в реакции (P3).

Деструкция макромолекул может происходить при радиационно-индуцированном распаде гидропероксида в реакции продолжения цепи (P3), а

также в реакции рекомбинации радикалов RO_2^{\cdot} (P6) и в акте инициирования (P1). При изучении радиационного [4, 16] и термического [22] окисления ПЭ был сделан вывод о том, что разрывы проходных макромолекул, приводящие к снижению прочности полимера, происходят в основном на стадии продолжения цепи в реакции (P3) одновременно с образованием концевых карбонильных групп.

В присутствии ингибитора, когда $k_7[IH] \gg k_2[RH]$, т.е. когда ингибитор эффективно “перехватывает” ведущие окислительную цепь радикалы RO_2^{\cdot} (реакция (P7)), происходит резкое снижение стационарной концентрации этих радикалов по сравнению с неингибирированным окислением [6, 19, 21]. Кроме реакции (P7) фенольный антиоксидант дополнительно снижает стационарную концентрацию RO_2^{\cdot} вследствие своего антирадиационного действия [23], приводящего к снижению эффективности инициирования. Антирадиальный эффект заключается в передаче энергии возбуждения и заряда с полимерной цепи на ароматическую молекулу антиоксиданта на предрадикальной стадии радиолиза, а также в реакциях ИН с первичными радикальными продуктами радиолиза полимера (брутто-реакция (P9)):



Здесь $w_i = \phi P$ и ϕ – скорость и эффективность инициирования соответственно в присутствии ИН.

Эти процессы, протекающие в областях локального поглощения энергии излучения (шпонах и треках) приводят к частичному расходу ингибитора и снижению выхода радикалов из этих областей в объем полимера [2, 22–24]. Радикалы, вышедшие в объем полимера, вступают в реакции продолжения и обрыва цепей окисления; при достаточно высокой концентрации ИН преобладает их гибель в реакции (P7).

В результате практически подавляется реакция продолжения цепи (P3), приводящая к образованию карбонильных групп и разрыву макромолекул, в том числе и проходных цепей, ответственных за прочность полимера. На кинетических кривых, описывающих накопление карбонильных групп (рис. 1) и изменение прочности ингибирированного полимера (рис. 2) в зависимости от дозы излучения, появляется индукционный период (время задержки). В течение этого периода эффектами окислительной деструкции можно пренебречь по сравнению с имеющимися место после

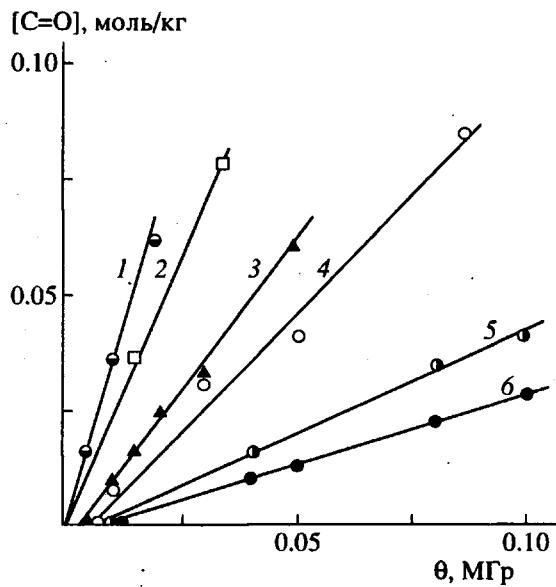


Рис. 1. Накопление карбонильных групп при радиационном окислении стабилизированных ПЭ-волокон на воздухе (22°C) при различной мощности дозы. $P = 0.02$ (1); 0.05 (2); 0.16 (3); 0.3 (4); 2 (5) и 5 Гр/с (6).

израсходования ингибитора быстрым накоплением групп $>\text{C}=\text{O}$ и падением прочности.

Рассмотрим период индукции и развивающееся радиационно-инициированное окисление отдельно.

Зависимость периода индукции от мощности дозы излучения

При радиационно-инициированном окислении полимера ингибитор расходуется как в реакции (P7), так и в реакции (P9), протекающей в областях локального поглощения энергии. Кинетика расходования ингибитора может быть описана уравнением

$$w_{\text{IH}} = d[\text{IH}] / dt = - \left(qP[\text{IH}] + k_7 [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{IH}] \right), \quad (1)$$

где q – константа расходования ингибитора в первичных радиационно-химических процессах (P9).

Вид выражения для стационарной концентрации радикалов RO_2^{\cdot} в формуле (1) будет определять вид зависимости w_{IH} от P . Стационарную концентрацию RO_2^{\cdot} можно найти из уравнения баланса

$$\begin{aligned} d[\text{RO}_2^{\cdot}] / dt &= w_u - k_6 [\text{RO}_2^{\cdot}]^2 - \\ &- k_7 [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{IH}] = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

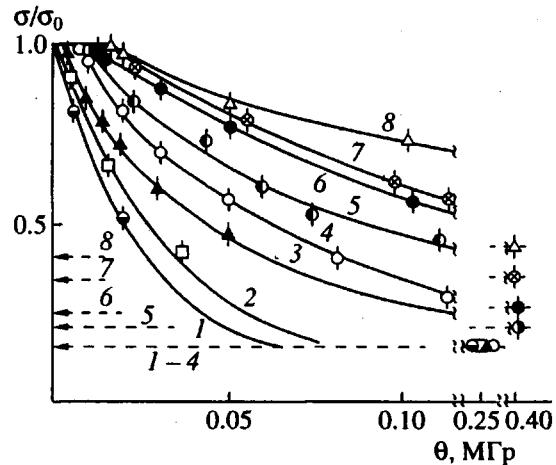


Рис. 2. Изменение относительной прочности при растяжении ПЭ-нитей в результате их радиационного окисления при разной мощности дозы. Воздух, $T = 22^{\circ}\text{C}$, $P = 0.02$ (1); 0.05 (2); 0.16 (3); 0.3 (4); 2 (5); 5 (6); 10 (7) и 15 Гр/с (8). Штриховыми линиями показаны значения отношения σ_{∞}/σ_0 , характеризующего предельное снижение прочности нитей при заданном значении мощности дозы.

Отсюда

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = \frac{\sqrt{k_7^2 [\text{IH}]^2 + 4k_6 w_u} - k_7 [\text{IH}]}{2k_6} \quad (3)$$

$$w_{\text{IH}} = \frac{d[\text{IH}]}{dt} = -(qP[\text{IH}] - a[\text{IH}]^2 + \\ + a[\text{IH}] \sqrt{[\text{IH}]^2 + 2\varphi P a^{-1}}), \quad (4)$$

где $a = k_7^2 / 2k_6$.

Уравнение (4) неразрешимо в аналитическом виде, поэтому представляет интерес рассмотреть возможные предельные случаи, приводящие к его упрощению.

Случай 1. Предположим, что скорость обрыва цепей в реакции RO_2^{\cdot} с ингибитором значительно выше скорости их квадратичного обрыва, т.е.

$$k_7 [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{IH}] \gg k_6 [\text{RO}_2^{\cdot}]^2 \quad (5)$$

Из условия стационарности концентрации радикалов и уравнения баланса (2) с учетом соотношения (5) и уравнения (1) следует, что

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = w_u / k_7 [\text{IH}] = \varphi P / k_7 [\text{IH}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{IH}]}{dt} = -qP([\text{IH}] + \varphi/q) \quad (7)$$

Интегрируя выражение (7) в пределах от $[IH]_0$ при $t = 0$ до $[IH] = 0$ при $t = \tau$, получим выражение для периода индукции

$$\tau = \left(\ln \frac{[IH]_0 + \phi/q}{\phi/q} \right) P^{-1} = \text{const} P^{-1} \quad (8)$$

В случае эффективного ингибирования, т.е. при $k_7[IH] \gg \phi P$, когда в соответствии с формулой (6) стационарная концентрация радикалов $[RO_2^{\cdot}] \rightarrow 0$, скорость w_{IH} и время τ_{IH} расходования ингибитора соответственно имеют вид

$$w_{IH} = \frac{d[H]_0}{dt} \approx -qP[H] \quad (9)$$

$$\tau_{IH} = \frac{\ln([IH]_0/[IH]_l)}{qP} = \frac{L}{qP}, \quad (10)$$

где $L = \ln([IH]_0/[IH]_l) = \text{const}$. В формуле (10) τ_{IH} определяется как время облучения, в течение которого концентрация ингибитора снижается от начального значения $[IH]_0$ до некоторого предельного значения $[IH]_l$, ниже которого ингибитор практически не тормозит окисление [6, 19].

Период индукции выражается следующим образом [6, 19]:

$$\tau = \tau_i + \tau_{IH} = \tau_i + L/qP$$

(τ_i – период торможения при $[IH] = [IH]_l$). Так как при $[IH]_0 \gg [IH]_l$, $\tau_i \ll \tau_{IH}$, то с достаточной точностью можно считать [6, 11], что

$$\tau \approx \tau_{IH} = L/qP$$

Переходя от времени τ к поглощенной дозе $\theta_\tau = \tau P$, получим в соответствии с уравнениями (8) и (10)

$$\theta_\tau = \ln \frac{[IH]_0 + \phi/q}{\phi/q} = \text{const} \quad (11)$$

$$\theta_\tau = L/q = \text{const} \quad (12)$$

Согласно выражениям (11) и (12) пороговая доза, соответствующая периоду индукции, не зависит от мощности дозы и должна быть постоянной величиной. Однако, как показывает эксперимент (рис. 2), этого не наблюдается: доза индукции θ_τ в изученном интервале изменения P зависит от P по степенному закону с показателем степени $n \approx 0.4$ (рис. 3). Соотношения (11) и (12) не согласуются с результатами эксперимента, по-видимому, вследствие того, что они не учитывают вклад реакции квадратичного обрыва цепей (Р6) в суммарный процесс гибели цепей.

Случай 2. Пусть $k_6[RO_2^{\cdot}] \gg k_7[IH]$, т.е. вклад реакции квадратичного обрыва (Р6) значительно превосходит вклад обрыва цепи в реакции с ингибитором (Р7). Это соответствует случаю неэффективного ингибирования [6, 25], когда реакция продолжения цепи (Р3) заметно конкурирует с

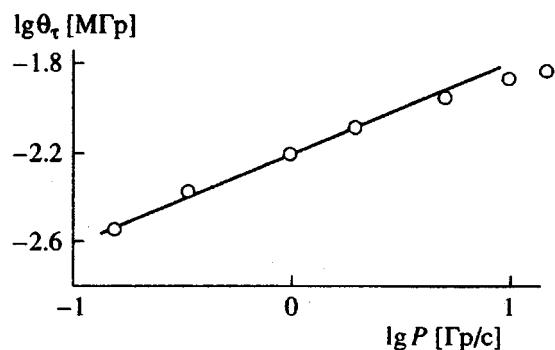


Рис. 3. Зависимость дозы индукции θ_τ от мощности дозы P в логарифмических координатах.

реакцией обрыва (Р7). Такая ситуация возможна, например, при низкой концентрации ингибитора и достаточно большой мощности дозы (скорости инициирования), т.е. когда в выражении (3) $4k_6w_n \gg k_7^2 [IH]^2$. Стационарная концентрация радикалов RO_2^{\cdot} и скорость расходования ингибитора в этом случае имеют вид [6]

$$w_n = \phi P \approx k_6[RO_2^{\cdot}]^2 \quad (13)$$

$$[RO_2^{\cdot}] \approx (\phi P)^{0.5} k_6^{-0.5} \quad (14)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = -(qP + k_7(\phi P)^{0.5} k_6^{-0.5})[IH] \quad (15)$$

Если в формуле (15) мощность дозы достаточно низка, так что $qP \ll k_7 k_6^{-0.5} \phi^{0.5} P^{0.5}$, и расходом ингибитора в первичных реакциях можно пренебречь по сравнению с реакцией (Р7), то выражение (15) принимает вид

$$\frac{d[H]}{dt} \approx -k_7 [RO_2^{\cdot}] [IH] \approx -k_7 k_6^{-0.5} [IH] (\phi P)^{0.5} \quad (16)$$

Период и доза индукции (торможения окисления) в этом случае определяются выражениями

$$\tau = \frac{\ln([IH]_0/[IH]_l)}{k_6^{-0.5} k_7 P^{0.5}} = \frac{L}{k_{eff} P^{0.5}} = \text{const} P^{-0.5} \quad (17)$$

$$\theta_\tau = k_{eff}^{-1} L P^{0.5} = \text{const} P^{0.5} \quad (17a)$$

где $k_{eff} = k_6^{-0.5} k_7$, $L = \ln([IH]_0/[IH]_l)$.

В координатах $\ln(\theta_\tau) - \ln P$ уравнение (17a) описывает прямую с наклоном $n = 0.5$. Наблюданное в эксперименте несколько более низкое значение $n \approx 0.4$ указывает на частичное расходование ингибитора непосредственно под действием излучения.

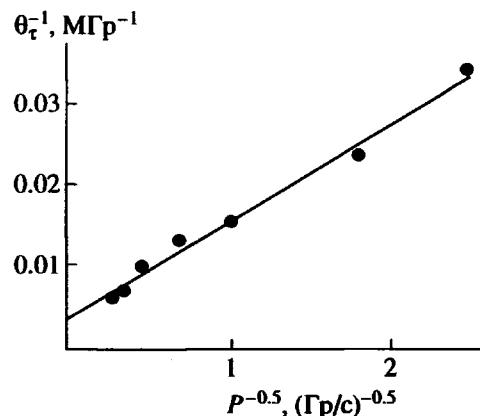


Рис. 4. Зависимость обратной дозы индукции θ_{τ}^{-1} от обратного квадратного корня из мощности дозы.

Случай 3. $qP \approx k_7[\text{RO}_2^{\cdot}]$. Когда скорости расходования ингибитора в реакции с пероксидными радикалами (Р7) и под действием излучения (Р9) сравнимы, уравнение (15) после интегрирования дает следующие формулы для периода и дозы индукции соответственно:

$$\tau = \frac{1}{qP + k_7 k_6^{-0.5} \varphi^{0.5} P^{0.5}} \ln \frac{[\text{IH}]_0}{[\text{IH}]_t} = \frac{L}{qP + k_{eff} P^{0.5}} \quad (18)$$

$$\theta_{\tau} = \frac{L}{q + k_{eff} P^{-0.5}}, \quad (18a)$$

где $k_{eff} = (2af)^{0.5} = k_7 k_6^{-0.5} \varphi^{0.5}$.

Из формул (18) и (18a) следует, что $\tau \rightarrow 0$ при больших P или при $[\text{IH}]_0 \approx [\text{IH}]_t$. Доза индукции при этом стремится соответственно к постоянной величине L/q (когда $qP \gg bP^{0.5}$) или нулю (при $[\text{IH}]_0 \approx [\text{IH}]_t$).

Преобразуем выражение (18a) к виду

$$1/\theta_{\tau} = q/L + \frac{k_{eff} P^{-0.5}}{L} = q_1 + q_2 P^{-0.5}, \quad (19)$$

где $q_1 = q/L$; $q_2 = k_{eff}/L$.

Из формулы (19) следует, что зависимость дозы, соответствующей периоду индукции, от мощности дозы можно представить прямой линией в координатах $1/\theta_{\tau}$ - $P^{-0.5}$, наклон прямой будет равен q_2 , отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, $-q_1$.

Как видно из рис. 4, экспериментальные результаты хорошо описываются прямой линией в координатах уравнения (19). При этом параметры q_1 и q_2 постоянны в изученном интервале изменения мощности дозы и равны 3.5×10^{-9} Гр⁻¹ и 1.12×10^{-8} (Гр с)^{-0.5} соответственно. Следователь-

но, в изученном интервале изменения мощности дозы ингибитор расходуется в реакциях (Р7) и (Р9) со сравнимыми скоростями.

Кинетика радиационного окисления и изменения прочности ПЭ-волокон после завершения периода индукции

После завершения периода индукции ($t > \tau$, $\theta > \theta_{\tau}$), когда ингибитор практически израсходован, закономерности радиационно-инициированного окисления такие же, как и для неингибиционного окисления [6]. В этом случае выражение для скорости накопления карбонильных групп в реакции продолжения цепи (Р3), полученное в предположении стационарности реакции и гибели цепей окисления при рекомбинации радикалов RO_2^{\cdot} ($w_{\text{н}} = fP = k_6[\text{RO}_2^{\cdot}]^2$), имеет вид [4, 16]

$$w_{\text{C=O}} = \beta_{\text{C=O}} w_{\text{O}_2} = \beta_{\text{C=O}} k_2 [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{RH}] = \beta_{\text{C=O}} k_2 k_6^{-0.5} [\text{RH}] (fP)^{0.5} \quad (20)$$

Здесь f – эффективность инициирования в отсутствие ингибитора (или при $[\text{IH}] < [\text{IH}]_t$; $\theta > \theta_{\tau}$), в общем случае $f > \varphi$; $\beta_{\text{C=O}}$ – выход карбонильных групп на 1 моль поглощенного O_2 , w_{O_2} – скорость поглощения кислорода, $[\text{RH}]$ – концентрация мономерных звеньев.

В ходе радиационного окисления ПЭ карбонильные группы образуются также в актах обрыва цепей [26] и в реакциях первичных радикалов [4, 16, 27], которые протекают в зонах поглощения энергии (шпорах и треках) после завершения в них быстрых физико-химических процессов [23]. Скорости каждого из этих нецепных процессов пропорциональны мощности дозы P и, следовательно, их суммарная скорость $w_{\text{IC=O}}$ также пропорциональна P . Полная скорость образования карбонильных групп равна сумме $w_{\text{IC=O}} = BP$ и скорости реакции продолжения цепи (Р3) (формула (20)):

$$w_{\text{C=O}} = AP^{0.5} + BP, \quad (21)$$

где $A = \beta_{\text{C=O}} k_2 k_6^{-0.5} f^{0.5} [\text{RH}]$ и B – кинетические параметры.

В соответствии с формулой (21) выражения для концентрации и радиационного выхода карбонильных групп имеют (при $t > \tau$ и $\theta > \theta_{\tau}$) следующий вид:

$$[\text{C=O}] = w_{\text{C=O}}(t - \tau) = (AP^{0.5} + BP)(t - \tau) = (AP^{-0.5} + B)(\theta - \theta_{\tau}) \quad (22)$$

$$G_{\text{C=O}} = \frac{w_{\text{C=O}}}{P} = AP^{-0.5} + B \quad (23)$$

Как видно из рис. 1, зависимости $[>\text{C=O}]$ от θ (при $\theta > \theta_c$) в соответствии с уравнением (22) представляют собой прямые линии, наклон которых уменьшается с ростом мощности дозы. По наклону этих прямых рассчитана скорость накопления карбонильных групп и соответственно радиационный выход $G_{\text{C=O}}$. Зависимость $G_{\text{C=O}}$ от мощности дозы ($0.02 \leq P < 1 \text{ Гр/с}$) в координатах $G_{\text{C=O}} - P^{-0.5}$ (рис. 5) представляет собой прямую линию с наклоном $A = 0.4 \text{ моль} (\text{Гр/с})^{0.5}/\text{кг МГр}$, которая отсекает на оси ординат отрезок с длиной $B = 0.48 \text{ моль/кг МГр}$.

Таким образом, в рассмотренном интервале изменения мощности дозы ($0.02-1 \text{ Гр/с}$) уравнения (22) и (23) согласуются с экспериментом. Отклонения от зависимости (23), наблюдаемые при больших ($>1 \text{ Гр/с}$) мощностях дозы связаны, как это будет показано ниже, с изменением механизма окисления и переходом процесса в диффузионно-контролируемый режим.

Образование карбонильных групп, как отмечено выше и показано в работах [6, 16, 22], происходит одновременно с разрывом макромолекул. При этом разрушаются держащие нагрузку проходные цепи, что приводит к снижению прочности полимера (рис. 2). Так как количество проходных цепей может составлять 10–60 мас. % от аморфной части полимера [28], деструкция этих ответственных за прочность цепей может быть замечена и при небольшой глубине окисления.

Для описания зависимостей $\sigma - \theta$ примем и дополним структурно-кинетическую модель, предложенную в работе [8]. Основные положения уточненной модели заключаются в следующем.

1. Все проходные цепи являются равнодлинными и равнонагруженными. В случае ориентированного ПЭ это допущение не противоречит эксперименту, как показано в работах [3, 16, 29, 30]. Прочность ориентированного аморфно-кристаллического полимера пропорциональна концентрации держащих нагрузку проходных цепей $\sigma \sim N$ [3, 31].

2. В исходном полимере, т.е. при времени окисления $t = 0$ концентрация проходных цепей равна N_0 , соответственно прочность $\sigma_0 \sim N_0$. Скорость расходования проходных цепей в ходе радиационного окисления пропорциональна их концентрации: $dN/dt = k_N N$ и, следовательно, $N = N_0 \exp(-k_N t)$, где k_N – константа, зависящая от механизма реакции разрыва цепей и пропорциональная $w_{\text{C=O}}$.

3. В процессе радиационного окисления держащие нагрузку проходные цепи рвутся, соответственно снижается и прочность полимера. В сильно окисленном полимере доля проходных цепей становится очень малой, т.е. $N \approx 0$. Прочность полимера в таком состоянии равна некоторой малой, но в общем случае отличной от нуля величине σ_∞ [8]. Эта "остаточная" прочность σ_∞ обусловлена

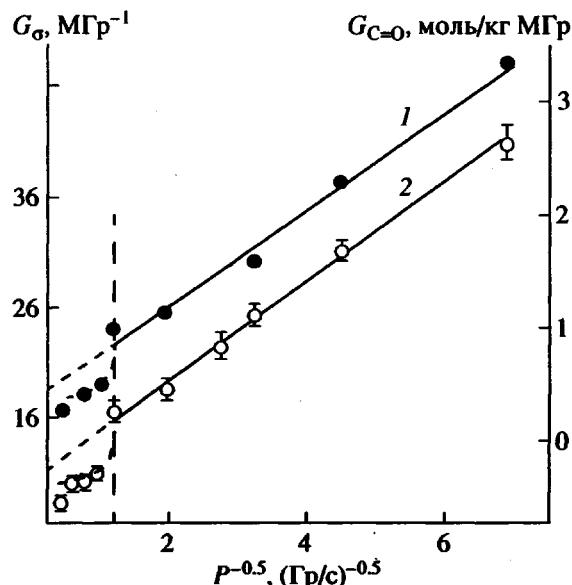


Рис. 5. Зависимости радиационного выхода карбонильных групп $G_{\text{C=O}}$ (1) и радиационного выхода снижения прочности ПЭ-волокон G_σ (2) от мощности дозы. Вертикальная штриховая линия соответствует $P = 1 \text{ Гр/с}$.

в основном межмолекулярным взаимодействием окисленных и деструктированных фрагментов макромолекул в аморфной прослойке.

Таким образом, согласно данной модели, прочность полимера снижается от начального (максимального) значения $\sigma_0 \sim N_0$ до некоторого "остаточного" (минимального) значения σ_∞ при $N \approx 0$. Окончательное выражение для изменения прочности волокна в результате облучения имеет вид [8]

$$\ln \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \exp(-kw_{\text{C=O}}t), \quad (24)$$

где k – коэффициент пропорциональности, $k_N = kw_{\text{C=O}}$.

Перейдя в формуле (24) от времени облучения к поглощенной дозе θ и выполнив логарифмирование, получим

$$\ln \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = -kP^{-1}w_{\text{C=O}}\theta = -G_\sigma\theta, \quad (25)$$

где $G_\sigma = kP^{-1}w_{\text{C=O}}$ – радиационный выход снижения прочности. Подставляя в уравнение (25) выражение для $w_{\text{C=O}}$ из формулы (21), получим

$$\begin{aligned} \ln \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} &= -k \frac{AP^{0.5} + BP}{P} \theta = \\ &= -(A_\sigma P^{-0.5} + B_\sigma)\theta = -G_\sigma\theta, \end{aligned} \quad (26)$$

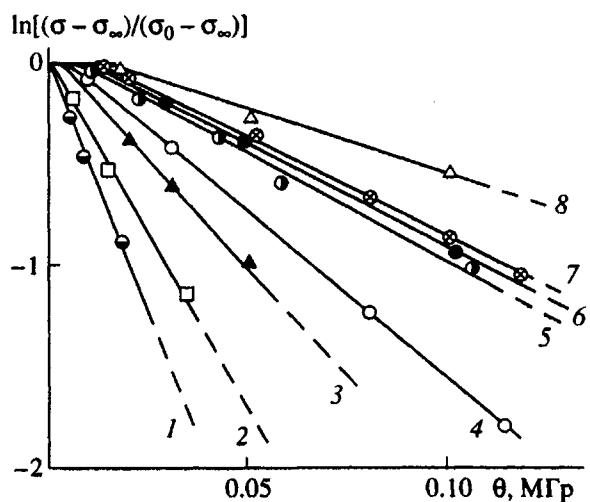


Рис. 6. Зависимость относительной прочности $\frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}}$ от поглощенной дозы. Значения σ_{∞} для $\sigma_0 - \sigma_{\infty}$ каждой мощности дозы взяты из данных рис. 2. $P = 0.02$ (1), 0.05 (2); 0.16 (3); 0.3 (4); 2 (5); 5 (6); 10 (7) и 15 Гр/с (8).

здесь: $A_{\sigma} = kA = k\beta_{C=O}k_2k_6^{-0.5}[RH]f^{0.5} = \text{const}$; $B_{\sigma} = kB = \text{const}$;

$$G_{\sigma} = A_{\sigma}P^{-0.5} + B_{\sigma}. \quad (27)$$

Из рис. 6 видно, что снижение прочности ПЭ-волокон с ростом дозы излучения при окислительном радиолизе хорошо описывается прямой линией в полулогарифмических координатах уравнения (26). Наклон этой прямой, равный радиационному

выходу снижения прочности G_{σ} , уменьшается с ростом мощности дозы в интервале 0.02 – 1 Гр/с в соответствии с уравнением (27) (рис. 5 и 6). При этом $A_{\sigma} = 4.2$ (Гр/с) $^{0.5}$ /МГр и $B_{\sigma} = 11.2$ МГр $^{-1}$. Следовательно, рассмотренная модель, принимающая во внимание взаимосвязь структуры, прочности и кинетики радиационного окисления ориентированного аморфно-кристаллического полимера, согласуется с экспериментом.

Из рис. 2 видно, что остаточная прочность σ_{∞} составляет $\sim 16\%$ от σ_0 и постоянна только при низкой мощности дозы (< 1 Гр/с). С ростом мощности дозы в интервале $1 \leq P \leq 15$ Гр/с σ_{∞} увеличивается до $\sim 0.4\sigma_0$.

При высоких скоростях инициирования (мощности дозы) скорость реакции в объеме полимера может превысить скорость диффузии кислорода в полимер. Процесс окисления в этом случае будет протекать в диффузионно-контролируемом режиме [4], т.е. при более низкой средней концентрации O_2 в полимере, чем в кинетическом режиме.

При этом меняется соотношение скоростей реакций $R^{\cdot} + O_2$ и $RO_2^{\cdot} + RH$, и лимитирующей стадией окисления становится реакция $R^{\cdot} + O_2$. В этих условиях $[RO_2^{\cdot}] \ll [R^{\cdot}]$, и гибель ведущих цепь окисления алкильных радикалов происходит в основном в реакции рекомбинации $R^{\cdot} + R^{\cdot}$, приводящей к сшиванию макромолекул. При достаточно большой поглощенной дозе образуется заметная концентрация держащих нагрузку проходных цепей [3], что отчасти компенсирует их деструкцию и является причиной повышения σ_{∞} , наблюдаемому в эксперименте. По-видимому, это обус-

Кинетические параметры радиационного окисления и снижения прочности высокоориентированных стабилизованных ПЭ-волокон

P , Гр/с	$\tau \times 10^{-3}$, с	$\theta_{\tau} \times 10^{-2}$, МГр	$\theta_{0.5}$, МГр	$w_{C=O}^* \times 10^7$, моль/кг с	$G_{C=O}^*$, моль/кг МГр	G_{σ}^* , МГр $^{-1}$
0.02	-	-	-	0.68	3.4 ± 0.2	40 ± 2
0.05	-	-	-	1.15	2.3 ± 0.1	31 ± 1
0.1	-	-	-	1.7	1.7 ± 0.1	25 ± 2
0.16	20	0.32 ± 0.02	4.5	2.24	1.4 ± 0.1	22 ± 1.5
0.3	14.33	0.43 ± 0.02	5.2	3.6	1.2 ± 0.1	18 ± 0.8
1.0	6.5	0.65 ± 0.05	6.4	10	1.0 ± 0.1	16 ± 0.8
2.0	4.0	0.8 ± 0.05	7.7	11	0.55 ± 0.06	10.6 ± 0.5
5.0	2.0	1 ± 0.1	11.7	18.5	0.37 ± 0.03	10 ± 0.5
10.0	1.35	1.35 ± 0.05	14.9	-	-	9.8 ± 0.5
15.0	1.10	1.65 ± 0.05	22.4	45	0.3 ± 0.03	7.9 ± 0.5

* При $t > \tau$ ($\theta > \theta_{\tau}$).

ловливает и показанные на рис. 5 отклонения при больших P экспериментальных значений G_σ и $G_{C=O}$ от значений, рассчитанных по уравнениям (23) и (27) соответственно.

Исходя из уравнений (18), (18а), (26) и (27) можно получить выражение для критерия радиационного старения полимерного волокна. Этот критерий принято определять [6] как величину поглощенной дозы $\theta_{0.5}$, при которой свойство полимера (в данном случае прочность) снижается в 2 раза

$$\begin{aligned} \theta_{0.5} &= \theta_t + \ln[(\sigma_0 - \sigma_\infty)/(0.5\sigma_0 - \sigma_\infty)]G_\sigma^{-1} = \\ &= \frac{L}{q_1 + q_2 P^{-0.5}} + \frac{\ln[(\sigma_0 - \sigma_\infty)/(0.5\sigma_0 - \sigma_\infty)]}{A_\sigma P^{-0.5} + B_\sigma} \end{aligned} \quad (28)$$

Значения $\theta_{0.5}$, θ_t , G_σ и $G_{C=O}$, соответствующие различным мощностям дозы, приведены в таблице.

Таким образом, в периоде индукции (торможения) ($\theta < \theta_t$) накопление продуктов окисления и изменение прочности ингибионных волокон ПЭ весьма незначительны и практически не регистрируются используемыми методами. Зависимость θ_t от мощности дозы описывается кинетическим уравнением, учитывающим расход ингибитора одновременно в целом процессе окисления и в первичных радиационных реакциях. После завершения периода индукции ($\theta > \theta_t$) накопление карбонилсодержащих продуктов окисления подчиняется закономерностям неингибионного окисления ПЭ, а прочность ПЭ-волокон уменьшается по закону псевдопервого порядка от начального значения σ_0 до некоторого предельного σ_∞ , зависящего от мощности дозы. Полученные соотношения (18), (23), (26) и (28) устанавливают взаимосвязь между закономерностями радиационно-инициированного окисления ПЭ-волокон в присутствии антиоксиданта и кинетикой изменения их прочности в этом процессе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984. С. 90.
2. Финкель Э.Э., Брагинский Р.П. // Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973. С. 186.
3. Сирота А.Г., Верховец А.П., Утевский Л.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 661.
4. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шемаров Ф.В., Шляпников Ю.А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219.
5. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. С. 116.
6. Замиралов В.С., Кирюшкин С.Г., Китина И.Г., Пискарев И.М., Скубин В.К. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1917.
7. Быков Е.В., Быстрицкая Е.В., Карпухин О.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 776.
8. Зубов Ю.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1202.
9. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 687.
10. Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Зубов Ю.А., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2350.
11. Keller A., Ungar G. // Radiat. Phys. Chem. 1983. V. 22. P. 155.
12. Hikmet R., Keller A. // Radiat. Phys. Chem. 1987. V. 29. № 9. P. 275.
13. Турецкий А.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 529.
14. Dalinkevich A.A., Piskarev I.M., Shlyapnikov Yu.A. // Polym. Degrad. Stab. 1993. V. 40. № 1. P. 117.
15. Далинкевич А.А., Дробышев В.И., Пискарев И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1868.
16. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 830.
17. Gordeev S.A., Kaminsky V.N. // Abstrs of Papers III Int. Symp. on Current Problems of Rheology, Biorheology and Biomechanics. Moscow, 1992.
18. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 141.
19. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марынин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1985. С. 85, 89, 222.
20. Adams J.H. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 5. P. 1077.
21. Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 554.
22. Эмануэль Н.М., Кирюшкин С.Г., Марынин А.П., Торсуева Е.С., Гумаргалиева К.З., Моисеев Ю.В., Шляпников Ю.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 408.
23. Радиационная стойкость органических материалов / Под ред. Милинчука В.К., Тупикова В.И. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 228.
24. Милинчук В.К., Клинишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. С. 63.
25. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. С. 238.
26. Decker C., Mayo R.F., Richardson H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. P. 2879.
27. Далинкевич А.А., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 312.

28. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Попов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
29. Попов А.А., Рапонорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. С. 88.
30. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. С. 30.
31. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.К. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Химия, 1974. С. 150.

Radiation-Induced Oxidation and Changes in the Strength Properties of Highly Oriented Polyethylene Fibers in the Presence of Antioxidant

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

* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia

** Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—For highly oriented PE fibers, correlation between radiation-induced oxidation in air and concomitant changes in their strength properties was studied. The absorbed radiation dose rate P was varied in a wide range from 0.02 to 15 Gy/s. The strength properties of PE fibers were shown to decrease until a certain critical level σ_∞ was attained. This decrease was described by the kinetic equation of pseudo-first order. The dependence of the induction period (dose) of the strength decrease on P was given by the equation that takes into account the consumption of antioxidant during the secondary reactions of chain oxidation as well as during the primary radiation-induced chemical reactions. For the radiation-induced oxidation of stabilized PE fibers in the kinetic regime ($P \leq 1$ Gy/s), the accumulation of carbonyl-containing oxidation products and a decrease in the strength properties were represented by the corresponding kinetic dependences and the related parameters. At $P \geq 1$ Gy/s, σ_∞ was shown to increase, and this increase was accounted for by the shortening of oxidation chains and their termination via recombination of alkyl radicals, which leads to the cross-linking of macromolecules. A structural kinetic model describing changes in the strength of PE fibers after their radiation-induced oxidation was considered. According to this model, the rate of termination of load-bearing tie chains was found to be proportional to their concentration in amorphous regions.