

УДК 541(127+64+15):542.943

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОМ РЕЖИМЕ

© 1998 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 08.07.97 г.
Принята в печать 16.03.98 г.

Определены основные параметры радиационного окисления ПП в кинетическом и диффузионном режимах в интервале мощностей доз излучения 0.1–15 Гр/с. Найдено, что в указанном диапазоне мощности дозы имеются области, в которых скорость накопления карбонильных групп имеет пологий (0.1–3 Гр/с) или первый (5–15 Гр/с) порядок по мощности дозы; в переходной области порядок реакции по мощности дозы изменяется скачкообразно. Предложено диффузионно-кинетическое описание профиля продуктов окисления в толстом образце полимера, учитывающее протекание реакции окисления как по нулевому (приповерхностная область), так и по первому порядку относительно концентрации кислорода (внутренние слои образца). Показано, что распределение продуктов окисления состоит из двух участков – горизонтального и наклонного. Длина горизонтального участка l_1 , т.е. приповерхностного слоя толстого образца, где наблюдается нулевой порядок окисления по кислороду, уменьшается с ростом скорости окисления $w_0(l_1 \sim w_0^{-0.5})$ и соответственно с ростом мощности дозы. Диффузионно-кинетический параметр $\lambda_{C=O} = (k_b C=O/D)^{0.5}$ (внутренняя область полимера) увеличивается с ростом мощности дозы: $\lambda_{C=O} \sim P^{0.25}$ при низких ($P \leq 3$ Гр/с) или $\lambda_{C=O} \sim P^{0.5}$ при высоких ($P > 3$ Гр/с) мощностях дозы.

Радиационно-химические превращения полиолефинов являлись предметом многочисленных исследований [1–10]. Это связано как с практической важностью данных полимеров, так и с тем, что они очень удобны в качестве модельных систем для лабораторных исследований радиационно-инициированных реакций макромолекул [1, 2, 4–15].

В работах [4, 5, 7, 10] было изучено радиационное окисление в кинетическом режиме тонких пленок ПП и изменение их механических свойств [10] при умеренных (до 3 Гр/с) мощностях доз излучения.

Закономерности радиационно-химического окисления полиолефинов в диффузионно-контролируемом режиме изучены значительно меньше [11–15], особенно в случае ПП.

Цель настоящей работы состояла в выяснении закономерностей пространственного распределения продуктов окисления по толщине блока ПП при радиационном окислении полимера в диффузионно-контролируемом режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки ПП, двуслоиориентированные (4×2), толщиной 20 ± 5 мкм. Из этих пленок методом горячего прессования в вакууме получали блоки толщиной 0.7–1.4 мм. Пакет (стопу) пленок прессовали между двумя полированными стальными пластинами. Размеры пленок ПП были больше размеров стальных пластин и плит пресса, поэтому края образцов не подвергали запрессовке. Условия прессования (медленное нагревание до $146 \pm 1.5^\circ\text{C}$,

выдержка 10–15 мин при давлении 50 атм) подбирали так, чтобы происходила умеренно прочная сверка слоев ПП по аморфным областям. Это позволяло в дальнейшем, после облучения блоков, разделять их на отдельные слои путем растягивания за незапрессованные края.

Содержание антиоксиданта в пленках ПП составляло $\approx 1 \times 10^{-2}$ моль/кг (экстракция хлороформом и гептаном при 40°C в течение 48 ч и последующим УФ-спектрометрическим ($\lambda_{\max} = 285$ нм, $\epsilon = 500$ кг/моль см) определением по методике [16]). Степень кристалличности пленок ПП, измеренная методом ДСК (скорость нагревания 10 град/мин), составляла $\approx 65\%$, температура плавления кристаллитов $T_{\text{пл}} = 172.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Облучение полученных блоков и отдельных пленок рентгеновским излучением с $E = 45–70$ кэВ проводили на воздухе при $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Интервал изменения дозы и мощности дозы составлял соответственно $(0.5 – 16) \times 10^{-2}$ МГр и $0.1 – 10$ Гр/с. Концентрацию продуктов окисления: карбонильных и гидроксильных групп определяли методом ИК-спектроскопии по интенсивности полос поглощения в области $\nu_{\max} = 1700–1725$ и 3400 см^{-1} . Коэффициенты экстинкции принимали для карбонильных и гидроксильных групп равными 260 и 50 кг/моль см соответственно [16, 17]. Имеющуюся в исходных необлученных пленках небольшую концентрацию карбонильных групп учитывали при анализе облученных пленок, вычитая ее значение из концентрации групп C=O в облученных пленках.

ТЕОРИЯ

Радиационно-инициированное окисление достаточно толстых образцов полимерных пленок или пластин происходит в диффузионно-контролируемом режиме, и в образце возникает пространственное распределение кислорода и продуктов окисления [9, 11, 12–14]. Вид функциональной зависимости концентрация продуктов окисления–расстояние x от поверхности образца толщиной L и $[O_2]$ – x зависит от механизма и кинетики окисления в кинетическом режиме и, следовательно, от размеров (толщины) образца, давления кислорода и скорости инициирования (мощности дозы излучения).

Решение диффузионно-кинетических уравнений [6, 11–19], учитывающих протекание и механизм реакции окисления, позволяет найти функцию, описывающую распределение концентрации кислорода и продуктов окисления в полимерном образце конечной толщины. Поскольку обычно

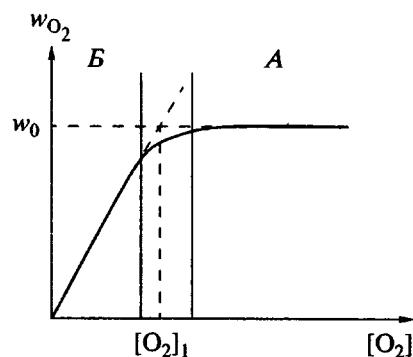


Рис. 1. Зависимость скорости окисления w_{O_2} от концентрации кислорода в полимере: А – областя нулевого и первого порядка w_{O_2} по концентрации O_2 ; вертикальными линиями обозначена переходная область.

продолжительность облучения образца значительно превосходит время его насыщения кислородом, можно рассматривать стационарное $\{\partial [O_2]/\partial t = 0\}$ решение диффузионно-кинетических уравнений.

Дифференциальное диффузионно-кинетическое уравнение для радиационного окисления протяженной пластины в этом случае будет иметь вид

$$D \frac{d^2 [O_2]}{dx^2} = w_{O_2} = f([O_2], P, T, L), \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии O_2 в полимере, w_{O_2} – скорость поглощения кислорода, рассматриваемая как функция концентрации O_2 в полимере, которая связана с его давлением над полимером законом Генри: $[O_2] = \gamma p_{O_2}$; P , T и L – мощность дозы излучения (Гр/с), температура и толщина образца соответственно; γ – коэффициент растворимости, p_{O_2} – давление кислорода.

При изучении радиационного [11–15] и термического [16, 18] окисления полиолефинов было показано, что скорость окисления полимера в кинетическом режиме может иметь как нулевой (при достаточно больших давлениях O_2 над образцом полимера), так и первый порядок по кислороду (при малых давлениях O_2). В общем случае зависимость скорости окисления от концентрации

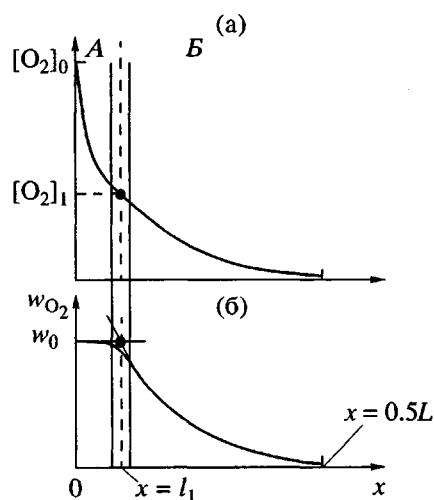


Рис. 2. Схема распределения концентрации O_2 (а) и скорости окисления w_{O_2} (б) по сечению образца полимера толщиной L . Вертикальными линиями обозначена переходная область. Штриховой линией отмечена граница областей нулевого (А) и первого (Б) порядка w_{O_2} по концентрации O_2 .

кислорода может быть описана кривой с насыщением (рис. 1) в соответствии с формулой

$$w_{O_2} = \frac{q_0 [O_2]}{q_1 [O_2] + c} \quad (2)$$

(q_0 , q_1 и c – кинетические параметры).

Подстановка формулы (2) в уравнение (1) приводит к уравнению, не разрешимому в квадратурах [19], а численное решение имеет ограниченную полезность. Поэтому для упрощения задачи был использован подход, развитый ранее в работах [11, 20]. Из рис. 1 видно, что если двигаться по кривой $w_{O_2} = f([O_2])$ со стороны больших значений $[O_2]$, то имеется интервал изменения $[O_2]$, в котором $w_{O_2} \sim \text{const}$, т.е. w_{O_2} не зависит от концентрации O_2 (нулевой порядок по кислороду), и область концентраций O_2 , где с достаточной точностью выполняется равенство $w_{O_2} \sim [O_2]$ (первый порядок), а также переходная область, где порядок скорости реакции меняется от 0 до 1. В работах [6, 11, 20] было принято, что w_{O_2} меняет порядок относительно $[O_2]$ не в интервале концентраций, а при некоторой фиксированной концентрации O_2 , равной $[O_2]_1$, при этом переходная область стягивается в точку (рис. 1).

Согласно такому подходу, при окислении полимерной пластины достаточной толщины L в диффузационном режиме концентрация кислорода с удалением от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии от поверхности $x = l_1$ становится равной $[O_2]_1$. Образец толщиной L условно делится на две области (рис. 2). В приповерхностной области А ($0 \leq x \leq l_1$), где $[O_2]_0 \geq [O_2](x) \geq [O_2]_1$ и для w_{O_2} выполняются закономерности нулевого порядка по $[O_2]$, т.е. $w_{O_2} = w_0 = \text{const}$ ($[O_2]_0$ – концентрация $[O_2]$ на поверхности образца ($x = 0$ и $x = L$), равная растворимости O_2 в полимере). В области Б, при $x \geq l_1$ ($l_1 \leq x \leq 0.5L$), концентрация кислорода $[O_2](x) \leq [O_2]_1 = [O_2](l_1)$ и w_{O_2} имеет первый порядок по кислороду, т.е. $w_{O_2} = w_1 = k_b [O_2]$, где k_b – эффективная константа окисления внутренних слоев образца. Отсюда следует, что в переходной точке $x = l_1$ при $[O_2] = [O_2]_1$ скорость процессов окисления, идущих по нулевому и по первому порядку относительно $[O_2]$ равна

$$w_{O_2} = w_0 = w_1 = k_b [O_2]_1, \quad x = l_1, \quad (3)$$

$$[O_2] = [O_2]_1$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 3 видно, что на концентрационном профиле продуктов окисления (карбонильные группы), полученным при послойном анализе радиационно-окисленного образца ПП ($L = 1.1$ мм), имеются горизонтальные участки ($x = l_1$), отмеченные стрелкой. В пределах этих участков концентрация карбонильных групп и соответственно скорость окисления постоянны и не зависят от x , т.е. выполняются закономерности окисления по нулевому порядку относительно $[O_2]$. При дальнейшем увеличении x ($x > l_1$) происходит понижение концентрации групп $C=O$, т.е. скорости окисления.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, согласуются с результатами, полученными ранее на примере радиационного окисления ПЭ [11] и термического окисления этиленметакрилатного эластомера (VAMAC) [20], в которых также было показано наличие равномерно окисленного близкого к поверхности слоя некоторой

толщины. При $x > l_1$ ($L \gg 2l_1$) скорость окисления уменьшалась, что соответствовало пропорциональности скорости окисления и $[O_2]$.

Выражения для параметров l_1 , $[O_2]_1$, функций распределения концентрации O_2 , скорости окисления и концентраций продуктов окисления можно найти из решения соответствующих диффузионно-кинетических уравнений. Рассмотрим случаи $w_{O_2} = w_0 = \text{const}$ и $w_{O_2} = k_b [O_2]$ отдельно.

Случай 1. Скорость окисления постоянна и не зависит от концентрации $[O_2]$ ($w_{O_2} = w_0 = \text{const}$, приповерхностная область полимера $x \leq l_1$, $[O_2] \geq [O_2]_1$, кинетический режим).

Диффузионно-кинетическое уравнение окисления протяженной пластины в этом случае имеет вид [13, 21]

$$D \frac{d^2 [O_2]}{dx^2} = w_0 \quad (4)$$

Здесь D – коэффициент диффузии O_2 в полимере. Решение этого уравнения при граничных условиях $[O_2] = [O_2]_0$ при $x = 0$, $(d[O_2]/dx) = 0$ при $x = 0.5L$ дает распределение концентрации O_2 по глубине образца

$$[O_2] = [O_2]_0 - w_0 D^{-1} (0.5Lx - 0.5x^2) \quad (5)$$

Согласно уравнению (5), с ростом x концентрация кислорода будет уменьшаться по параболическому закону. Скорость же окисления при этом будет постоянна и равна w_0 до тех пор, пока при $x = l_1$ концентрация $[O_2]$ не станет равной $[O_2]_1$. Это означает, что приповерхностный слой толщиной l_1 толстого образца ($L \gg 2l_1$) или тонкий образец ($L \leq 2l_1$) окисляются в кинетическом режиме и что скорость окисления постоянна, несмотря на возникающее в образце распределение (5) концентрации кислорода. Выражение для концентрации $[O_2]_1$ можно получить из формулы (5) при $x = l_1 = 0.5L$

$$[O_2]_1 = [O_2]_0 - \frac{w_0 D^{-1}}{2} l_1^2 \quad (6)$$

Из уравнения (6) в соответствии с выражением (3) получим формулу для l_1

$$l_1 = \sqrt{([O_2]_0 - [O_2]_1) 2 D w_0^{-1}}, \quad (7)$$

где $[O_2]_1 = w_0 k_b^{-1}$.

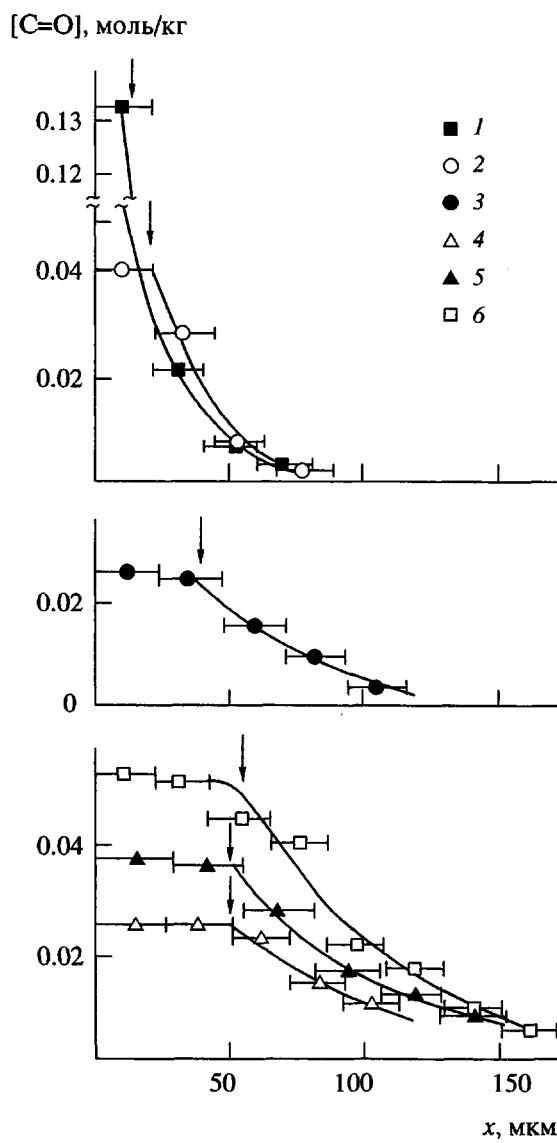


Рис. 3. Распределение концентрации карбонильных групп в радиационно-окисленных образцах ПП. Дозы (МГр) и мощности дозы (Гр/с) излучения составляют соответственно 0.16 и 5 (1), 0.16 и 3 (2), 0.08 и 0.8 (3), 0.025 и 0.16 (4), 0.05 и 0.16 (5), 0.05 и 0.1 (6). Стрелками отмечено значение $x = l_1$, горизонтальными линиями – толщина анализируемых слоев.

Как видно из формул (6) и (7), граничные параметры кинетического режима $[O_2]_1$ и l_1 определяются значениями D , w_0 и k_b , т.е. кинетикой и механизмом окисления, которые в свою очередь зависят от условий облучения и прежде всего от мощности дозы излучения (скорости инициирования). Рассмотрим основные закономерности радиационно-химического окисления ПП в кинетическом режиме.

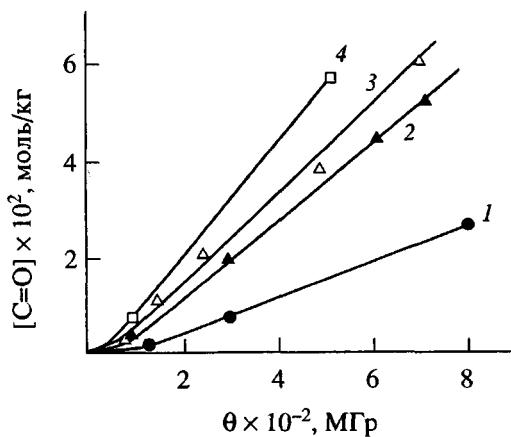


Рис. 4. Зависимость концентрации карбонильных групп при радиационном окислении ПП от дозы θ . Поверхностные слои ($x \leq l_1$) образцов. $P = 0.8$ (1), 0.3 (2), 0.16 (3) и 0.1 ГР/с (4).

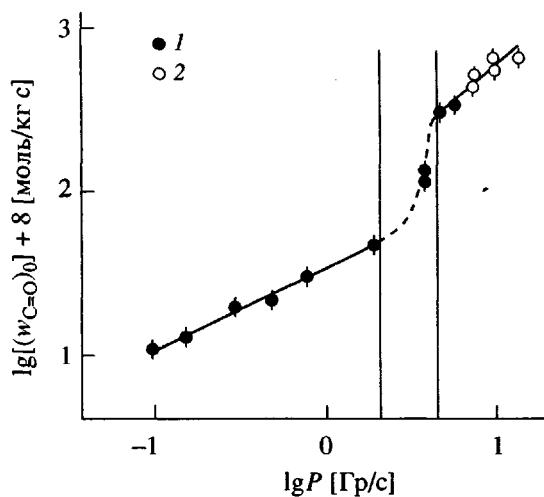
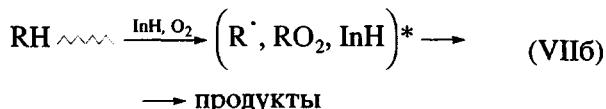
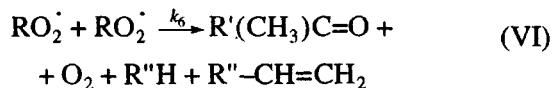
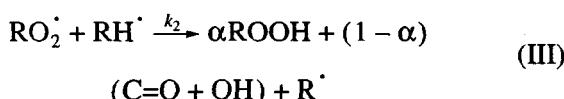
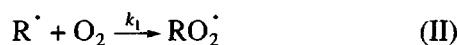


Рис. 5. Зависимость скорости накопления карбонильных групп при радиационном окислении ПП от мощности дозы. Вертикальными линиями обозначена переходная область. 1 – поверхностные слои ($x \leq l_1$) толстых образцов, 2 – тонкие (20 мкм) пленки.

Кинетика радиационного окисления ПП в основном может быть описана следующей схемой [4, 5, 10]:



Здесь $w_h = fP$ — скорость инициирования, f и P — эффективность инициирования и мощность дозы излучения соответственно, k_1-k_7 — константы реакций (I)–(VII). После израсходования на ранних временах облучения антиоксиданта InH окисление будет описываться реакциями (I)–(VI), т.е. будут выполняться закономерности неингибиированного окисления полиолефинов [7–11].

В рассматриваемых условиях (нулевой порядок w_{O_2} по $[O_2]$, т.е. $[RO_2^\cdot] \gg [R^\cdot]$) скорость обрыва цепей на радикалах RO_2^\cdot много больше, чем на R^\cdot и чем в случае перекрестного обрыва (V). В стационарном приближении ($w_{in} = fP = k_6[RO_2^\cdot]^2$) скорость окисления составит:

$$w_{O_2} = w_0 = k_2 [RO_2^\cdot][RH] = k_2 k_6^{-0.5} [RH](fP)^{0.5} \quad (8)$$

Скорость образования продуктов окисления, например карбонильных групп, при окислении полиолефинов пропорциональна скорости поглощения кислорода [4, 5, 11–15]

$$(w_{C=O})_0 = \beta_{C=O} w_{O_2} = \beta_{C=O} w_0 = \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} [RH](fP)^{0.5} = AP^{0.5}, \quad (9)$$

где $A = \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} [RH] f^{0.5}$.

Отсюда для концентрации карбонильных групп получаем линейную зависимость от времени реакции t и дозы излучения $\theta = Pt$

$$[C=O] = (w_{C=O})_0 t = \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} [RH] f^{0.5} P^{-0.5} \theta = AP^{-0.5} \theta \quad (10)$$

Как видно из рис. 4, концентрация карбонильных групп возрастает пропорционально дозе излучения, а наклон прямых $[C=O] - \theta$ уменьшается с ростом мощности дозы P . Скорость окисления $(w_{C=O})_0$ в интервале изменения мощности дозы $0.1 \leq P \leq 3$ ГР/с пропорциональна $P^{0.5}$ (рис. 5). Это

соответствует уравнению (9) и связано с образованием групп C=O в основном в реакции продолжения цепи (III) и гибелью цепи окисления в результате рекомбинации радикалов RO₂[·]. Значение параметра A составило

$$A = (w_{C=O})/P = \beta_{C=O} k_2 k_6^{-0.5} [RH] f^{0.5} = \\ = 3.5 \times 10^{-7} \text{ моль/кг (Гр с)}^{0.5}$$

При больших значениях мощности дозы ($5 \leq P \leq 15$ Гр/с) скорость накопления карбонильных групп линейно зависит от мощности дозы (рис. 5)

$$(w_{C=O})_0 = \beta_{C=O} w_{O_2} = \beta_{C=O} b P = B P, \quad (11)$$

где b и B – коэффициенты пропорциональности. Значение коэффициента $B = 5.4 \times 10^{-7}$ моль/кг Гр. Смена порядка скорости окисления по мощности дозы указывает на изменение механизма реакции и может быть связана, как это было сделано в случае радиационного окисления ПЭ в работах [9, 22], с пространственной неоднородностью радиационного окисления полимера. Радиационное окисление полимеров происходит как в объеме полимера, так и в областях преимущественного образования радикалов, которые мигрируют из зон поглощения энергии (шпор, треков) после завершения в них быстрых физико-химических процессов ("остывание") и их диффузационного расширения.

Закономерности окисления в областях преимущественного образования радикалов будут определяться закономерностями их возникновения и гибели в этих локальных областях, где они возникают парами и, следовательно, гибнут по закону первого порядка [2, 23]. Следовательно, скорость окисления в указанных областях также будет пропорциональна мощности дозы.

Радикалы, вышедшие в объем аморфной фазы полимера из этих областей, участвуют в реакциях продолжения и обрыва цепей окисления. При низкой мощности дозы радикалы, вышедшие в объем, зарождают достаточно длинные кинетические цепи, в которых количество прореагировавшего кислорода существенно превышает его количество, вступившее в реакцию с радикалами внутри областей их преимущественного образования. В этом случае стационарная концентрация радикалов RO₂[·] будет пропорциональна $P^{0.5}$ и соответственно $w_{C=O} \sim P^{0.5}$. Очевидно, что при высоких мощностях дозы скорость генерирования радикалов в объеме полимера становится достаточно большой, окисление будет протекать по нецепному механизму и скорость окисления

будет пропорциональна скорости инициирования, т.е. $w_{C=O} \sim P$. Таким образом, при больших мощностях дозы, когда $w_{O_2} \sim w_{C=O} \sim P$, суммарный процесс окисления состоит из двух формально-кинетически неразличимых составляющих. При достаточно высоких значениях мощности дозы, когда расстояние между областями первичной ионизации уменьшится настолько, что может стать заметным перекрывание локальных областей преимущественного образования радикалов [2, 24], количество кислорода, поглощенное внутри этих областей, может сравняться или даже превысить то его количество, которое поглощается вне их.

В узкой промежуточной области изменения мощности дозы $3 < P < 5$ Гр/с на зависимости $\lg w_{C=O}$ от $\lg P$ (рис. 5) наблюдается скачок и резко изменяется (становится формально больше единицы) значение порядка реакции по мощности дозы. Причины этого скачка в настоящее время неясны, но для настоящей работы, как будет показано ниже, важен факт, что $(w_{C=O})_0$ может иметь порядок по мощности дозы 0.5 ($0.1 < P < 3$ Гр/с) или 1 ($P \geq 5$ Гр/с).

Таким образом, уравнения (9) и (10) находятся в согласии с экспериментом и позволяют описать радиационное окисление ПП в кинетическом режиме (тонкие пленки и поверхностные слои толстых образцов, $x \leq l_1$) при умеренных ($P \leq 3$ Гр/с) и высоких ($5 \leq P \leq 15$ Гр/с) мощностях дозы излучения.

Случай 2. Скорость поглощения кислорода изменяется пропорционально $[O_2]$ (внутренняя область полимера, $x > l_1$, $[O_2] < [O_2]_1$, $[R^{\cdot}] \gg [RO_2^{\cdot}]$).

На достаточно большом расстоянии от поверхности $x > l_1$, когда $[O_2] < [O_2]_1$ и $[R^{\cdot}] \gg [RO_2^{\cdot}]$, обрыв цепей окисления происходит при рекомбинации алкильных радикалов. Скорости поглощения кислорода и соответственно образования карбонилсодержащих продуктов окисления в этом случае будут пропорциональны концентрации кислорода

$$(w_{O_2})_1 = k_1 k_4^{-0.5} w_{\kappa}^{0.5} [O_2] = k_b [O_2] \quad (12)$$

$$(w_{C=O})_1 = \beta_{C=O} (w_{O_2})_1 = \\ = k_b C_{C=O} [O_2] = A_1 P^{0.5} [O_2], \quad (12a)$$

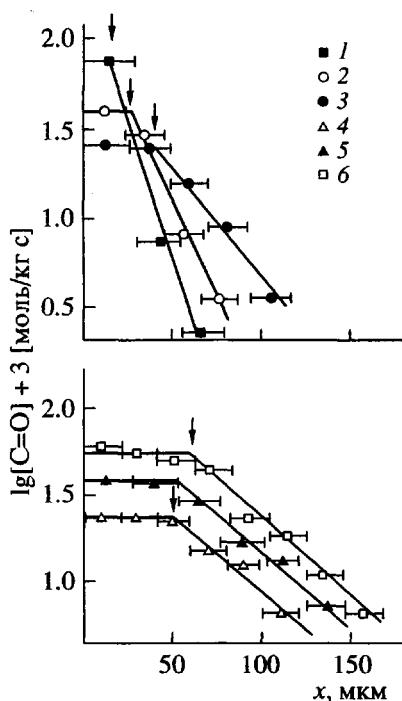


Рис. 6. Распределение концентрации карбонильных групп в блоках ПП толщиной 0.7–1 мм в полулогарифмических координатах уравнения (20). Горизонтальными линиями показана толщина анализируемых слоев, стрелками — $-l_1$. Мощность дозы (Гр/с) и доза (МГр) излучения составляют соответственно 5 и 0.16 (1), 3 и 0.16 (2), 0.8 и 0.08 (3), 0.16 и 0.025 (4), 0.16 и 0.05 (5), 0.1 и 0.05 (6).

где k_1 и k_4 — константы продолжения и обрыва цепей (реакции (II) и (IV) соответственно), $k_b = k_1 k_4^{-0.5} (fP)^{0.5}$, $k_{b\text{C=O}} = \beta_{\text{C=O}} k_b = A_1 P^{0.5}$;

$$A_1 = \beta_{\text{C=O}} k_1 k_4^{-0.5} f^{0.5}.$$

В рассматриваемой области ($x > l_1$) скорость окисления может менять порядок по мощности дозы при $P > 5$ Гр/с

$$(w_{\text{O}_2})_1 = b_1 P [\text{O}_2] = k_b [\text{O}_2] \quad (13)$$

$$\begin{aligned} (w_{\text{C=O}})_1 &= \beta_{\text{C=O}} (w_{\text{O}_2})_1 = \\ &= k_{b\text{C=O}} [\text{O}_2] = B_1 P [\text{O}_2] \end{aligned} \quad (13a)$$

Здесь b_1 и B_1 — коэффициенты пропорциональности, $k_{b\text{C=O}} = B_1 P$. Из сравнения выражения (12) и (13) видно, что эффективная константа окисления внутренних слоев полимера k_b может быть пропорциональна либо $P^{0.5}$ (уравнение (12a)), либо мощности дозы в первой степени (выражение (13a)), в зависимости от механизма реакции. Диффузи-

онно-кинетическое уравнение в этой области имеет вид

$$\frac{d^2 [\text{O}_2]}{dx^2} = k_b [\text{O}_2] \quad (14)$$

При граничных условиях $x = l_1$, $[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_1$; $x = 0.5L$, $\frac{d[\text{O}_2]}{dx} = 0$ решение уравнения (14) дает распределение кислорода во внутренней области образца

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_1 \frac{\text{ch}[\lambda(0.5L - x)]}{\text{ch}[\lambda(0.5L - l_1)]}, \quad (15)$$

где $\lambda = (k_b/D)^{0.5}$. Для достаточно толстых образцов, когда можно принять, что толщина образца $L \rightarrow \infty$, получим

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_1 \exp[-\lambda(x - l_1)] \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} (w_{\text{O}_2})_1(x) &= k_b [\text{O}_2](x) = \\ &= k_b [\text{O}_2]_1 \exp[-\lambda(x - l_1)] \end{aligned} \quad (16b)$$

Аналогичная формула будет описывать и распределение кислородсодержащих групп; после логарифмирования имеем

$$\lg c = \lg c_0 - \lambda_r(x - l_1)/2.3 \quad (17)$$

$$\lg (w_{\text{O}_2})_1 = \lg w_0 - \lambda(x - l_1)/2.3, \quad (18)$$

где c_0 — концентрация кислородсодержащих групп в поверхностном слое толщиной $x \leq l_1$; $\lambda_r = (\beta k_b/D)^{0.5} = \beta^{0.5} \lambda$, β — выход определенных кислородсодержащих групп (C=O , $-\text{OH}$, $-\text{OOH}$) на 1 моль поглощенного O_2 .

Параметры $\lambda_{\text{C=O}} = (k_{b\text{C=O}}/D)^{0.5}$ и l_1 определяли из данных послойного анализа карбонильных групп по толщине образца. Для этого с окисленного в диффузионном режиме блока ПП толщиной ~1.0 мм последовательно снимали слои толщиной ~20 ± 5 мкм, в которых определяли концентрацию карбонильных групп методом ИК-спектроскопии. Как видно из результатов послойного анализа, представленных в координатах уравнения (19) на рис. 6, данное уравнение находится в хорошем согласии с экспериментом. По длине горизонтального участка в месте пересечения горизонтали $\lg [\text{C=O}]_0$ с прямой линией, описываемой выражением

$$\lg [\text{C=O}] = \lg [\text{C=O}]_0 - \lambda_{\text{C=O}}(x - l_1)/2.3, \quad (19)$$

$$x > l_1,$$

Диффузионно-кинетические параметры радиационного окисления полипропилена (воздух, 20 ± 2°C)

P , Гр/с	$(w_{C=O})_0 \times 10^7$, моль/кг с	$\lambda_{C=O} = \left(\frac{k_b C=O}{D} \right)^{0.5}$, см ⁻¹	l_1 , мкм	$[O_2]_1 \times 10^5$, моль/кг
0.1	1.1	200	65 ± 5	0.68
0.16	1.45	185	53 ± 5	1.0
0.30	2.2	240	46 ± 4	0.62
0.50	2.1	250	50 ± 5	0.76
0.80	3.0	275	35 ± 5	0.90
2.0	4.4	330	40 ± 5	0.92
3.0	6.9	435	25 ± 5	0.83
4.0	13.5	—	—	—
5.0	29	530	15 ± 3	2.35
6.0	31	560	12.5 ± 2.5	2.25

оценивали l_1 ; по наклону прямой уравнения (19) определяли параметр $\lambda_{C=O} = (k_b C=O / D)^{0.5}$; $[C=O]_0$ – концентрация групп $C=O$ при $x \leq l_1$. Результаты определений l_1 и $\lambda_{C=O}$ по данным послойного анализа для различных мощностей доз представлены в таблице. Как видно, эти параметры зависят от мощности дозы: $\lambda_{C=O}$ с ростом мощности дозы увеличивается (прямые на рис. 6 идут круче), а l_1 с ростом P уменьшается. Характер зависимости $\lambda_{C=O}$ от мощности дозы обусловлен зависимостью k_b от P в соответствии с уравнениями (12) и (13). Следовательно, в рассмотренных выше интервалах изменения мощности дозы следует ожидать такие зависимости:

$$\lambda_{C=O} = (k_b C=O / D)^{0.5} = (A_1 P^{0.5} / D)^{0.5} \sim P^{0.25} \quad (20)$$

при $0.1 \leq P \leq 3$ Гр/с

и

$$\lambda_{C=O} = (k_b C=O / D)^{0.5} = (B_1 P / D)^{0.5} \sim P^{0.5} \quad (21)$$

при $3 < P < 5$ Гр/с

Действительно, как видно из рис. 7, экспериментальные значения $\lambda_{C=O}$ хорошо описываются формулами (20) и (21).

С использованием экспериментальных значений $\lambda_{C=O}$ и значений коэффициента диффузии кислорода в полипропилене $D = 4.4 \times 10^{-7}$ см²/с [16] в соответствии с формулами (20) и (21) были рассчитаны кинетические параметры радиационного окисления полипропилена A_1 и B_1 , значения которых составили: $A_1 = \beta_{C=O} k_1 k_4^{-0.5} = k_b C=O P^{-0.5} = 3.8 \times 10^{-2}$ (Гр с)^{-0.5} и $B_1 = k_b C=O P^{-1} = 2.3 \times 10^{-2}$ Гр⁻¹.

Необходимо отметить, что в отличие от скорости окисления w_0 приповерхностной области полимера ($x \leq l_1$) для внутренних слоев образца ($x \geq l_1$), т.е. в условиях пониженной концентрации кислорода переходная область значений мощностей доз не проявляется, и значения параметра $\lambda_{C=O} = (k_b C=O / D)^{0.5}$ могут быть описаны формулами (20) и (21) в широком интервале мощностей доз, включающем и переходную для $(w_{C=O})_0$ область.

Выражая в формуле (7) w_0 и k_b через функции мощности дозы, согласно уравнениям (8), (9), (12) и (11), (13), вычислим значения $[O_2]_1$ для различных интервалов изменения мощности дозы

$$\begin{aligned} [O_2]_1 &= \frac{w_0}{k_b} = \frac{(w_{C=O})_0}{k_b C=O} = \frac{A}{A_1} = \\ &= \frac{k_2 k_6^{-0.5} [RH]}{k_1 k_4^{-0.5}} \approx 0.85 \times 10^{-5} \text{ моль/кг} \end{aligned} \quad (22a)$$

при ($P \leq 3$ Гр/с)

$$\begin{aligned} [O_2]_1 &= \frac{w_0}{k_b} = \frac{(w_{C=O})_0}{k_b C=O} = \frac{B}{B_1} = \\ &= \text{const} \approx 2.3 \times 10^{-5} \text{ моль/кг} \quad \text{при } (P \geq 5 \text{ Гр/с}). \end{aligned} \quad (22b)$$

Как видно из таблицы, значения $[O_2]_1$ различаются в указанных интервалах изменения мощности дозы почти в 3 раза. Из таблицы также следует, что значение параметра l_1 (т.е. расстояния от поверхности образца, начиная с которого $x > l_1$, $[O_2] \leq [O_2]_1$, $[R^\cdot] \gg [RO_2^\cdot]$ и $w_{C=O} \sim [O_2]$) уменьшается с повышением мощности дозы и соответственно с ростом $(w_{C=O})_0$. Согласно формуле (7),

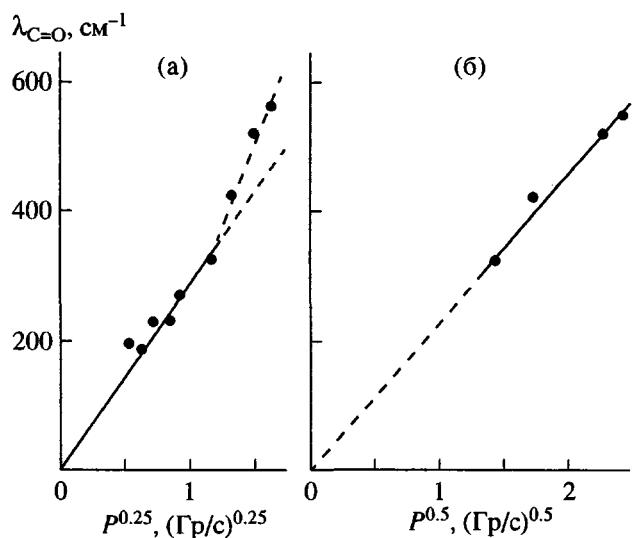


Рис. 7. Зависимость диффузионно-кинетического параметра $\lambda_{C=O} = (k_{b C=O}/D)^{0.5}$ от мощности дозы. $P \leq 3$ (а) и $P \geq 5 \text{ Гр}/\text{с}$ (б).

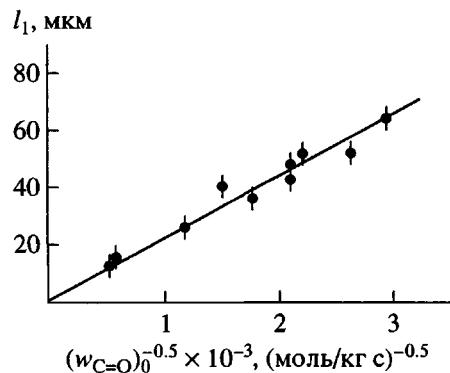


Рис. 8. Зависимость параметра l_1 от скорости радиационного окисления.

величина l_1 должна линейно зависеть от обратного квадратного корня из w_0 . Действительно, как видно из рис. 8, значения l_1 , найденные из эксперимента, удовлетворительно ложатся на прямую в координатах уравнения (7) во всем изученном диапазоне изменения мощности дозы. Это связано с тем, что при всех изученных мощностях дозы $[O_2]_1 \ll [O_2]_0$ ($[O_2]_0 = (2 - 6) \times 10^{-4}$ моль/кг [16]) и хорошо выполняется приближенное равенство

$$l_1 = \{([O_2]_0 - [O_2]_1)2D\}^{0.5} (w_{C=O}/\beta_{C=O})^{-0.5} \approx \{[O_2]_0 2D\beta_{C=O}\}^{0.5} w_{C=O}^{-0.5} \quad (23)$$

Из формул (7) и (23) следует, что $l_1 = 0$ при $[O_2] = [O_2]_1$, т.е. при достаточно малом давлении кислорода над образцом, когда растворимость

кислорода в полимере становится равной $[O_2]_1$, величина $l_1 = 0$ и окисление имеет первый порядок по $[O_2]$ сразу же на поверхности образца.

Таким образом, при радиационном окислении ПП наблюдаются области изменения мощности дозы, при которых окисление имеет преимущественно половинный или первый порядок по мощности дозы, а также переходная область. Предложено диффузионно-кинетическое описание распределения продуктов окисления (карбонильных групп) в образце полимера толщиной L , учитывающее протекание реакции окисления как по нулевому (приповерхностная область), так и по первому порядку относительно концентрации O_2 (внутренняя область образца). Толщина приповерхностного слоя l_1 образца, где наблюдается нулевой порядок по кислороду, уменьшается с повышением скорости окисления $l_1 \sim w_0^{-0.5}$ и соответственно с ростом мощности дозы. Диффузионно-кинетический параметр $\lambda_{C=O} = (k_{b C=O}/D)^{0.5}$ увеличивается с мощностью дозы, и $\lambda_{C=O} \sim P^{0.25}$ при низких ($P < 3 \text{ Гр}/\text{с}$) или $\lambda_{C=O} \sim P^{0.5}$ при высоких ($P > 3 \text{ Гр}/\text{с}$) мощностях дозы. При достаточно большой мощности дозы или достаточно низком давлении кислорода ($[O_2] = [O_2]_1$) окисление образца толщиной L описывается в основном диффузионно-кинетическим уравнением, в котором скорость окисления характеризуется первым порядком по кислороду. Полученные на основе изложенного диффузионно-кинетического рассмотрения формулы (9)–(13) и (17)–(22) устанавливают связь дозы и мощности дозы излучения с профилем продуктов радиационно-окислительной деструкции полимера и могут быть использованы при анализе радиационного старения или модификации ПП или других полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
- Милинчук В.К., Клинишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
- Wilski H. // Radiat. Phys. 1987. V. 29. № 1. P. 1.
- Decer C., Mayo F.R., Richardson H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 11. P. 2879.
- Горелик Б.А., Дюмаев К.М., Колганова И.В., Листвойб Г.И., Матюшин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 49.
- Доул М. // Кристаллические полиолефины / Под ред. Раффа Р.А., Дока К.В. М.: Мир, 1970.
- Rapoport Н.Я., Акутин М.С., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2211.
- Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 830.

9. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А., Шемаров Ф.В. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219.
10. Далинкевич А.А., Дробышев В.И., Пискарев И.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1868.
11. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 12. С. 883.
12. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 1. С. 38.
13. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1453.
14. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 16.
15. Быстрицкая Е.В., Быков Е.В., Карпухин О.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 776.
16. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
17. Шибряева Л.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
18. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990.
19. Марголин А.Л., Карпухин О.Н. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 5. С. 689.
20. Dol P., Chauchard J. // Polym. Degrad. Stab. 1995. V. 47. P. 441.
21. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
22. Далинкевич А.А., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 312.
23. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. С. 68.
24. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1974. С. 223.

Kinetics of the Radiation-Induced Oxidation of Polypropylene in the Diffusion-Controlled Regime

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

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

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

Abstract—The main parameters of the radiation-induced oxidation of polypropylene in the kinetic and diffusion regimes were determined for the irradiation dose rate in the interval from 0.1 to 15 Gy/s. It is shown that there are regions within this interval in which the process of carbonyl group accumulation is described by the half-order (0.1–3 Gy/s) and the first-order (5–15 Gy/s) equations with respect to the dose rate, with a jumplike change of the reaction order in the intermediate region. A diffusion-kinetic description of the profile of oxidation products in a thick polymer sample is proposed, which takes into account oxidation reactions of the zero order (near-surface region) and the first order (bulk layers) with respect to the oxygen concentration. It is demonstrated that the depth-concentration profile of the oxidation products has two characteristic portions, horizontal and sloped. The length of the horizontal part, corresponding to the near-surface region of a thick sample with a zero-order oxidation reaction with respect to oxygen, decreases with increasing oxidation rate w_0 (and, hence, with increasing dose rate) according to the law $w_0(l_1 \sim w_0^{-0.5})$. The diffusion-kinetic parameter determined in the bulk of the polymer $\lambda_{C=O} = (k_{b,C=O}/D)^{0.5}$ increases with the dose rate by the power law: $\lambda_{C=O} \sim P^{0.25}$ ($P \leq 3$ Gy/s) or $\lambda_{C=O} \sim P^{0.5}$ ($P > 3$ Gy/s).