

УДК 541(64+15):536.6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

© 2004 г. А. А. Коптелов*, С. В. Каразов*, О. Ф. Шленский**

*Федеральный центр двойных технологий "Союз"
140090 Дзержинский Московской обл., ул. Ак. Жукова, 42

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 04.12.2003 г.
Принята в печать 28.04.2004 г.

Адиабатический калориметр, позволяющий измерять теплоемкость полимеров в ходе их γ -облучения, использован для анализа кинетики радиационно-химических процессов в ПЭНП. Установлено, что облучение исходных образцов ПЭНП дозой 16 кГр сопровождается экзотермическим эффектом, превышающим 1600 Дж/кг; в образцах, предварительно облученных дозами более 30 кГр, знак теплового эффекта меняется на противоположный. Показано, что наиболее вероятной причиной наблюдаемого тепловыделения является реакция "исчезновения" содержащихся в полимере виниловых и винилиденовых двойных связей. Приведено сравнение скорости протекания этой реакции, найденной по результатам калориметрических измерений, с данными, полученными другими методами.

ВВЕДЕНИЕ

Облучение полимеров сопровождается протеканием многочисленных радиационно-химических процессов, в каждом из которых выделяется или поглощается определенное количество тепла. По этой причине наблюдаемая скорость радиационного разогрева полимеров отличается от рассчитанной по поглощенной мощности излучения. Это обстоятельство дает возможность применения к анализу радиационно-химических процессов калориметрических методов. Калориметрические методы, в отличие от ряда других методов исследования (химических, спектроскопических и т.д.), позволяют получать информацию об изменениях, происходящих в изучаемом образце, непосредственно в ходе его облучения. Кроме того, калориметрические (термокинетические) измерения являются абсолютными, т.е. для их реализации не нужны эталонные образцы с известными свойствами. В радиационной химии различные типы калориметров наиболее широкое применение нашли при исследовании процессов полимеризации, характеризующихся высокими

уровнями тепловых эффектов. В настоящей работе сделана попытка использования калориметрического метода к исследованию кинетики радиационно-химических процессов в твердом полимере – ПЭНП.

Известно, что молекулярные характеристики и надмолекулярная структура различных образцов ПЭ отличаются широким многообразием, что приводит к противоречивым оценкам воздействия ионизирующих излучений различной интенсивности на ПЭ. Это касается, в частности, соотношения скоростей реакций радиационной деструкции, образования и расходования ненасыщенных связей при относительно низких мощностях поглощенной дозы. Ниже приведены результаты исследования термокинетики указанных процессов в ПЭНП в сравнении с данными, полученными другими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адиабатический калориметр для исследования радиационно-химических процессов в полимерах описан в работах [1, 2]. Анализ тепловых эффектов, реализуемых при γ -облучении ПЭНП, представлен далее в наиболее наглядной форме

E-mail: fcdt@monnet.ru (Коптелов Александр Александрович).

Таблица 1. Свойства образцов ПЭНП, предварительно облученных дозами D_{pr} , и тепловые эффекты, реализуемые при их облучении дозами D

| Образец*, № | D_{pr} , кГр | ρ , кг/м ³ | ψ , % | $\Delta\tau_{pr}$, ч | D , кГр | T_0 , К | T_k , К | Q_{exp} , Дж/кг |
|-------------|----------------|----------------------------|------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------|
| 1 | 0 | 913 ± 3 | 10 ± 1 | — | 16 | 291.5 | 300.2 | -1650 ± 130 |
| 2 | 0 | 915 ± 3 | 10 ± 1 | — | 12 | 288.6 | 295.1 | -1530 ± 120 |
| 3 | 10 | 915 ± 3 | 9 ± 1 | 24 | 12 | 289.3 | 295.5 | -610 ± 60 |
| 4 | 20 | 918 ± 3 | 10 ± 1 | 24 | 11 | 289.2 | 294.9 | -110 ± 70 |
| 5 | 300 | 919 ± 3 | 10 ± 2 | 2 | 10 | 293.1 | 298.1 | $+450 \pm 90$ |

* Номера образцов соответствуют номерам кривых на рис. 1.

сравнения истинной удельной теплоемкости полимера при постоянном давлении $C_{p0} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} (\Delta W / \Delta T)_p$ (ΔT – повышение температуры образца за счет введения тепловой энергии ΔW в расчете на 1 кг материала от внешнего источника, например электронагревателя) и “эффективной” теплоемкости C_p , измеряемой в ходе γ -облучения при постоянной мощности дозы D' : $C_p = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (D' \Delta t / \Delta T)_p$. В последнем соотношении подъем температуры ΔT образца в адиабатических условиях определяется как диссипацией энергии излучения ($\Delta D = D' \Delta t$), поглощенной 1 кг полимера за время Δt , так и тепловыми эффектами радиационно-инициированных реакций. Располагая зависимостями $C_{p0}(T)$ и $C_p(T)$, измеренными соответственно в отсутствие и во время действия излучения, можно определить суммарный тепловой эффект в диапазоне температур от T_0 до T , соответствующий поглощенной дозе D ,

$$Q_{exp}(D) = \int_{T_0}^T [C_p(T) - C_{p0}(T)] dT \quad (1)$$

и мощность дополнительного выделения (поглощения) тепла P^* за счет протекания радиационно-химических процессов

$$P^* \approx D' \left(\frac{C_{p0}}{C_p} - 1 \right) \quad (2)$$

В формулах (1) и (2) выделению тепла соответствует отрицательное значение Q_{exp} и положительное значение P^* . Для исследуемых материалов, облученных предварительно дозой D_{pr} , величина $C_p = C_p\{T(\tau), D_{pr}\}$; в случае существенных

необратимых изменений в облученных образцах C_{p0} также является функцией D_{pr} . Поэтому для расчетов по формулам (1) и (2) необходимо располагать семейством кривых $C_{p0}(T)$, полученных для образцов с различными D_{pr} [1]. В настоящей работе экспериментально определены значения C_p и C_{p0} и тепловые эффекты, реализуемые в ПЭНП при γ -облучении образцов с различными D_{pr} в диапазоне 0–300 кГр.

Объекты исследования – промышленные образцы блочного ПЭНП представляли собой цилиндры длиной 80 мм и радиусом $R = 17.5$ мм. Эффективную удельную теплоемкость образцов C_p измеряли в ходе γ -облучения в калориметре [1, 2] в температурном диапазоне 288–301 К в вакууме (остаточное давление не более 6 ± 1 Па). Рабочую камеру вакуумировали за 1 ч до начала облучения. Использовали γ -установку с источниками излучения ^{60}Co , мощность дозы, поглощенной в ПЭ, составляла в различных опытах от 0.48 до 0.52 Гр/с. Предварительное облучение ПЭНП дозами D_{pr} проводили в герметичном объеме в отсутствие кислорода. В течение временного интервала $\Delta\tau_{pr}$ от момента окончания предварительного облучения до начала калориметрического опыта образцы выдерживали на воздухе при 293 ± 2 К.

Истинную теплоемкость C_{p0} исходных и облученных образцов определяли в адиабатическом режиме методом периодического ввода тепла [3], выделяемого в размещаемом в них электрическом нагревателе. Плотность образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания; степень кристалличности ψ оценивали в рамках двухфазной модели по теплотам плавления и кристаллизации в дифференциальном сканирующем

калориметре ДСМ-2 при скоростях нагревания и охлаждения ~ 0.05 град/с. Значения ρ и ψ при различных поглощенных дозах приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений C_{p0} и C_p представлены на рис. 1. Пределная относительная погрешность определения C_{p0} не превышала 0.5%. Анализ экспериментальных данных показал, что различия между сериями измерений C_{p0} исходных и ранее облученных дозами вплоть до 300 кГр образцов статистически незначимы. При совместной обработке всех измерений в диапазоне 290–300 К получена следующая аппроксимирующая зависимость C_{p0} (Дж $\text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) от T (К):

$$C_{p0} = 1638 + 1.764T \quad (3)$$

Среднее отклонение измеренных значений C_{p0} от приведенных в работе [4] для полностью аморфного ПЭ (рис. 1, прямая 10) не превышает 2.5%. Ниже при расчете тепловых эффектов измеренные значения C_p сравниваются со значениями C_{p0} , рассчитанными по формуле (3).

Практически в течение всего времени облучения в калориметрических опытах по определению C_p образцов ПЭНП с $D_{pr} = 0, 10$, и 20 кГр $C_p < C_{p0}$, что соответствует выделению тепла при облучении. Относительная мощность тепловыделения P^* в начале облучения исходных образцов (рис. 1, кривые 1 и 2) достигает 20% от мощности поглощенной дозы D' . При облучении образцов с $D_{pr} = 300$ кГр $C_p > C_{p0}$, т.е. наблюдается поглощение тепла. Характеристика исследуемых образцов и параметры опытов по определению C_p (поглощенная в опытах доза D ; температуры T_0 и T_k , соответствующие началу и окончанию калориметрического опыта; тепловые эффекты Q_{exp} , рассчитанные по формуле (1) при $T = T_k$) приведены в табл. 1. При расчете ψ теплота плавления полностью кристаллического ПЭ принята равной 293 кДж/кг [5].

Попытаемся далее выяснить природу наблюдаемых тепловых эффектов и сравнить их экспериментальные значения с литературными данными. Рассмотренная ниже модель термокинетики радиационно-химических процессов основывается на допущении, что все многообразие реакций, протекающих в ПЭ под действием γ -излучения,

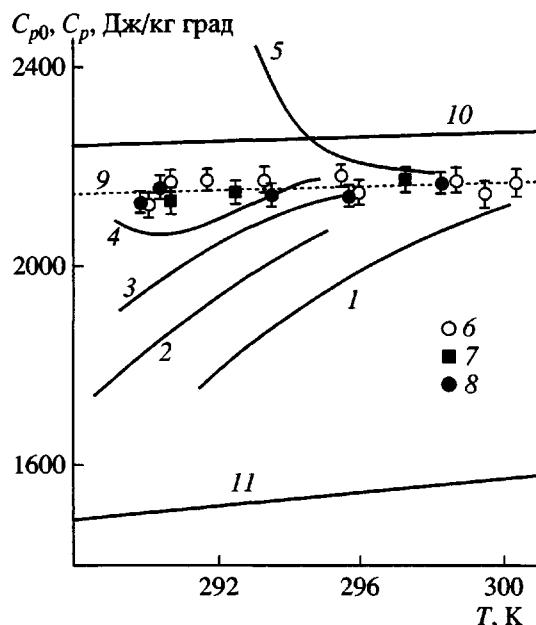
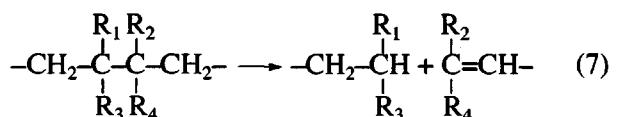
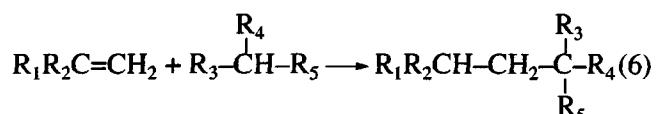
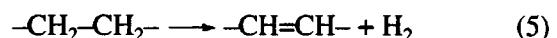
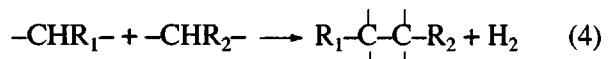


Рис. 1. Температурная зависимость эффективной (1–5) и истинной (6–11) удельной теплоемкости образцов ПЭНП, предварительно облученных дозами 0 (1, 2, 6, 10, 11), 10 (3), 20 (4, 7) и 300 кГр (5, 8). 9 — линейная аппроксимация данных 6, 7, 8 соотношением (3); 10, 11 — данные работы [4] для полностью аморфного (10) и полностью кристаллического ПЭ (11).

может быть, по-видимому, сведено к четырем основным типам:



Вероятно, за счет реакций (4) и (6) в ПЭ образуются сшивки [6]; протекание реакции (5) с образованием транс-виниленовых двойных связей доказано данными ИК-спектроскопии [6–8]; процесс (7) представляет собой реакцию деструкции с образованием двух “осколков” макромолекул [8]. В отсутствие притока кислорода извне воз-

Таблица 2. Расчетные значения тепловых эффектов для реакций (4)–(8) и суммарного теплового эффекта при облучении исходных образцов ПЭНП дозой 16 кГр

| Реакция, № | Тип расходуемых или образующихся связей | ΔH , кДж/моль | $V_0 \times 10^3$, моль/кг | $ \Delta V \times 10^3$, моль/кг | Q , Дж/кг |
|------------|---|-----------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------------|
| (6) | Виниловые | -81.2 | 4.6–6.9 | 1.6–2.5 | -130...-200 |
| (6) | Винилиденовые | -81.2 | 20.0–30.0 | 11–16 | -890...-1300 |
| (4) | Сшивки | +44.4 | — | 3.0 | +130 |
| (5) | Транс-виниленовые | +125.5 | — | 2.8 | +350 |
| (7) | Разрывы | +81.2 | — | 2.0 | +160 |
| (8) | Окисление | -120 | 1.0* | 1.0* | -120 |

* Соответственно начальная концентрация и расход кислорода.

можно также протекание реакции окисления ПЭ растворенным кислородом:



Изменения энталпии ΔH в реакциях (4)–(7), рассчитанные по средним значениям энергий связей [9], приведены в табл. 2.

По данным работы [10], зависимость концентрации V виниловых и винилиденовых двойных связей в ПЭ от поглощенной дозы излучения имеет экспоненциальный характер

$$V = V_0 \exp(-kD), \quad (9)$$

где V_0 – начальная концентрация связей каждого типа; k – константа, являющаяся аналогом константы скорости реакции.

Примем общее число ненасыщенных связей в ПЭНП равным 0.4–0.6 на 1000 атомов углерода [11] или $(2.9\text{--}4.3) \times 10^{-2}$ моль/кг. Для отечественных ПЭНП характерно следующее соотношение различных типов ненасыщенных связей [11]: $R_1R_2C=CH_2$ (винилиденовые группы) ~70%; $RCH=CH_2$ (винильные группы) ~16%; $R_1CH=CHR_2$ (транс-виниленовые группы) ~14%.

По данным работы [10], для винильных групп $k = k_1 = 2.75 \times 10^{-5}$ кг/Дж, для винилиденовых групп $k = k_2 = 4.84 \times 10^{-5}$ кг/Дж.

Результаты расчета по этим данным исходных концентраций ненасыщенных связей V_0 и их изменений $|\Delta V| = V_0 - V$ в результате облучения дозой 16 кГр представлены в табл. 2; здесь же даны рас-

четные значения Q тепловых эффектов, соответствующих этой поглощенной дозе:

$$Q = \Delta H |\Delta V| \quad (10)$$

Поглощение тепла в реакциях (4), (5), (7) для ПЭНП, облученного дозой D , оценим по приведенным в литературе значениям соответствующих радиационно-химических выходов G . При относительно малых D увеличение концентрации сшивок, транс-виниленовых двойных связей и разрывов можно рассчитать по формуле

$$\Delta V \approx \frac{GD}{\Phi N_A}, \quad (11)$$

где N_A – число Авогадро, $\Phi = 1.6 \times 10^{-17}$ Дж/100 эВ.

Суммарный выход H_2 для ПЭНП при 298 К составляет в среднем ~3.5 молекул на 100 эВ [8]; можно приближенно полагать, что водород – единственный газообразный продукт радиолиза ПЭ [7]. Выход транс-виниленовых двойных связей по реакции (5) для ПЭНП равен ~1.7 [10]. Среднее значение G для реакции деструкции (7) ~1.2 на один разрыв [11]. Из условия материального баланса оставшийся водород образуется, очевидно, по реакции (4), и его выход составляет $G \approx 3.5 - 1.7 = 1.8$. Константа растворимости O_2 в ПЭ ~ 4×10^{-8} моль/кг Па [12]; при парциальном давлении кислорода $p = 2.1 \times 10^4$ Па его начальная концентрация в реакции (8) $V_0 \approx 10^{-3}$ моль/кг, а изменение энталпии $\Delta H \approx -120$ кДж/моль [12]. Реакция окисления полимера растворенным кислородом протекает до конца при $D < 2$ кГр [13]. Расчетные тепловые эффекты Q реакций (4), (5), (7), (8) для $D = 16$ кГр (что соответствует поглощенной дозе для образца 1) приведены в табл. 2. Как следует из этой таблицы, наблюдаемое экспери-

ментально выделение тепла, вероятно, обусловлено прежде всего расходованием двойных связей по реакции (6). Суммарный тепловой эффект реакций (4)–(8) Q_{Σ} для $D = 16$ кГр (рассчитанный, как сумма значений Q_i , указанных в последнем столбце табл. 2) составляет $-500 \dots -980$ Дж/кг, что существенно меньше экспериментального значения Q_{\exp} , приведенного в табл. 1.

Оценим далее брутто-константы скорости расходования ненасыщенных связей в исследуемом ПЭНП. Зависимость суммарного теплового эффекта $Q_{(6)}$ реакции (6) от поглощенной дозы может быть найдена следующим образом:

$$Q_{(6)}(D) = Q_{\exp}(D) - \sum Q_i(D), \quad (12)$$

где $\sum Q_i$ – сумма тепловых эффектов реакций (4), (5), (7), рассчитанных по формуле (10) и соответствующих данному значению D в интервале 0–16 кГр, а также реакции (8), кинетика тепловыделения в ходе которой исследована в работе [14]. Зависимость (12) (рис. 2, точки *a*) хорошо аппроксимируется функцией

$$Q^*(D) = Q_0^*[1 - \exp(-k^*D)], \quad (13)$$

вид которой непосредственно следует из выражений (9) и (10). В соотношении (13) Q_0^* – это тепловой эффект, реализуемый при полном расходовании винильных и винилиденовых связей в полимере. Наилучшее приближение (рис. 2, кривая 1) соответствует значениям $Q_0^* = -2925$ Дж/кг, $k^* = 8.46 \times 10^{-5}$ кг/Дж. С другой стороны, используя данные работы [10], дозовую зависимость суммарного теплового эффекта “исчезновения” ненасыщенных связей можно рассчитать по формуле:

$$\begin{aligned} & Q_1(D) + Q_2(D) = \\ & = Q_{01}[1 - \exp(-k_1 D)] + Q_{02}[1 - \exp(-k_2 D)] \end{aligned} \quad (14)$$

(индексы “1” и “2” относятся к винильным и винилиденовым связям; Q_{01} и Q_{02} – тепловые эффекты, соответствующие полному расходованию этих связей). При расчете по формуле (14) (рис. 2, точки *b*) были использованы значения $Q_{01} = -560$ Дж/кг и $Q_{02} = -2440$ Дж/кг, соответствующие максимальным значениям тепловыделения в реакции (6), найденным по формуле (10) при $\Delta V = V_0$, поскольку при этом их сумма ($Q_{\infty} = Q_{01} + Q_{02} \approx -3000$ Дж/кг)

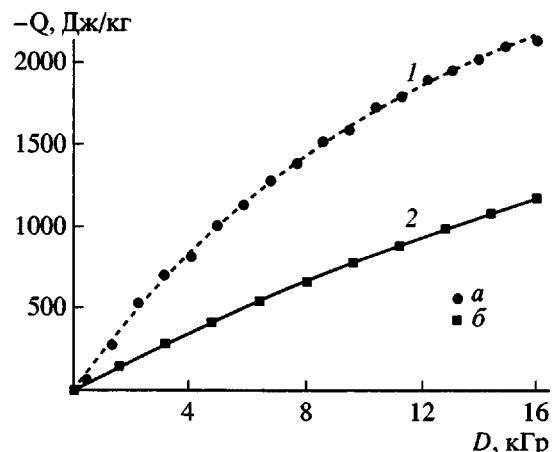


Рис. 2. Кинетика суммарного тепловыделения в реакции (6): *a*, *b* – расчет по формулам (12) и (14) соответственно; 1, 2 – аппроксимация данных (12) и (14) функцией (13).

близка к полученному выше значению Q_0^* , основанному на данных опыта. Аппроксимация результатов расчета по формуле (14) зависимостью типа (13) приводит к новым значениям суммарного теплового эффекта исчезновения ненасыщенных связей и константы скорости, которые в данном случае мы обозначим, как Q^{**} и k^{**} . Наилучшее приближение (рис. 2, кривая 2) соответствует $Q^{**} = -2875$ Дж/кг и $k^{**} = 3.27 \times 10^{-5}$ кг/Дж.

Используя формулу (12) для “обратного” расчета ожидаемого суммарного теплового эффекта Q_{\exp}^* с учетом соотношения (13), для образцов 3–5 в табл. 1, облученных дозами $D_{pr} = 10, 20$ и 300 кГр, имеем соответственно $-330, +110$ и $+400$ Дж/кг. Фактически в опытах с образцами 3 и 4 получен более высокий уровень тепловыделения, чем это следует из расчета (минимальная разность расчетных и экспериментальных значений составляет 220 и 150 Дж/кг). Это различие нельзя объяснить окислением предварительно облученных образцов растворенным кислородом как из-за относительно низкого значения теплоты окисления, так и по причине медленной диффузии кислорода в ПЭНП (при коэффициенте диффузии $d \sim 10^{-10}$ м²/с [15] характерное время диффузии $R^2/d \gg \Delta t_{pr}$). Сколь-либо заметное увеличение степени кристалличности ПЭНП в течение опытов (что могло бы сопровождаться выделением тепла) при $D \leq 16$ кГр, по-видимому, мало-

вероятно; уменьшение Ψ наблюдается при значительно более высоких дозах [16].

Для образцов 5 (табл. 1) с $D_{pr} = 300$ кГр расчетное значение Q_{exp}^* лежит внутри доверительного интервала Q_{exp} . В то же время, как видно из хода кривой 5 на рис. 1, основная доля наблюданного поглощения тепла реализуется в начале облучения этих образцов дозой $D = 10$ кГр.

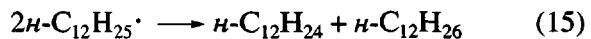
Рассмотрим некоторые из возможных причин различий в полученных оценках скорости исчезновения двойных связей в ПЭНП.

Использованные в расчетах радиационно-химические выходы продуктов реакций носят предположительный характер; они, как правило, не одинаковы для различных модификаций одного и того же полимера и изменяются с ростом поглощенной дозы. Так, некоторое завышение k^* и Q_0^* , возможно, связано с допущением постоянства выхода транс-винилевых связей в реакции (5). По данным [6], скорость их накопления существенно понижается с увеличением D .

К существенной корректировке полученных значений k^* и k^{**} может привести учет реакции образования в ходе облучения стабилизованных радикалов. В использованной нами расчетной схеме эту реакцию не рассматривали прежде всего из-за большой неопределенности имеющихся сведений о выходах радикалов G_R в ПЭ при $T \sim 298$ К. Экспериментальные данные, полученные при калориметрическом исследовании радиационного окисления [14] и постэффектов в облученных полимерах [17], позволяют полагать, что выходы G_R при комнатной температуре, возможно, значительно выше опубликованных значений (от 0.2 [18] до 1.5 [19]). Как в настоящей работе, так и в работе [10] использованы низкие мощности дозы D' , что способствует росту G_R [20].

При измерении концентрации двойных связей традиционными методами неизбежен определенный временной интервал от момента окончания облучения до проведения измерений. За это время их количество может частично восстановиться, например, в результате протекания реакции диспропорционирования накопленных при облучении радикалов, весьма выгодной термодинами-

чески. Так, изменение энталпии и энергии Гиббса в реакции



равно соответственно -221 и -215 кДж/моль [21].

При достаточно большом выходе G_R протекание этой реакции могло бы быть причиной получения завышенных значений содержания связей С=С (и соответственно – низких значений k_1 и k_2), найденных в работе [10] методом ИК-спектроскопии, а также более высокого уровня фактического тепловыделения в образцах 3 и 4 по сравнению с расчетным. С радикальными реакциями, возможно, связаны и особенности кривой 5 на рис. 1. Эффект резкого увеличения выхода радикалов в образцах, предварительно облученных высокими дозами [22], мог явиться причиной повышения интенсивности поглощения тепла в начале облучения образцов с $D_{pr} = 300$ кГр; последующее понижение мощности поглощения тепла P^* в этих образцах может быть связано с увеличением константы скорости гибели радикалов в условиях облучения [22]. Следует отметить, однако, что выход стабилизированных радикалов сопровождается поглощением тепла (~ 180 Дж на 1 кг полимера при $G_R = 1$ и $D = 10$ кГр); при больших G_R это вызовет существенное изменение теплового баланса в рассмотренной модели.

Приведенные выше расчетные оценки тепловых эффектов имеют приближенный характер, поскольку использованные в многочисленных работах по изучению радиационно-химических процессов в ПЭ образцы существенно отличаются по химическому строению, физической структуре, радиационно-химическим выходам и, в частности, по исходному содержанию винильных и винилиденовых групп (результаты расчета тепловых эффектов при облучении некоторых других марок ПЭ представлены в табл. 3).

В заключение отметим, что использованный калориметрический метод в ряде случаев позволяет получить новую информацию о физико-химических процессах, протекающих в полимерах при облучении, о чем свидетельствуют результаты его применения к анализу кинетики таких реакций, как кристаллизация ПТФЭ [23], окисление ПММА растворенным кислородом [14] и дополимеризация содержащегося в нем остаточного мономера [24]. Применительно к техническим при-

Таблица 3. Расчетные тепловые эффекты при облучении ПЭ разных марок дозой 16 кГр

| Марка ПЭ | Расчетный эффект | Реакция (6) | Реакции (4) + (5) + (7) | Q_{Σ}^* , Дж/кг |
|-------------|----------------------|---------------|-------------------------|------------------------|
| ПЭНП** | Q , Дж/кг | -360 | +640 | +160 |
| | Q_{∞} , Дж/кг | -900 | +640 | -380 |
| ПЭВП | Q , Дж/кг | -1200 | +560 | -760 |
| "Marlex"*** | Q_{∞} , Дж/кг | -6800 | +560 | -6400 |
| ПЭВП**** | Q , Дж/кг | -490...-650 | +560 | -50...-210 |
| | Q_{∞} , Дж/кг | -3000...-3900 | +560 | -2600...-3600 |

Примечание. Q_{∞} – тепловой эффект реакции (6) при $\Delta V = V_0$.

* Расчет проведен с учетом теплового эффекта окисления по реакции (8).

** Винильные группы: $V_0 = 8.7 \times 10^{-3}$ моль/кг, $k = 2.75 \times 10^{-5}$ кг/Дж [10]; винилиденовые группы: $V_0 = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/кг, $k = 4.84 \times 10^{-5}$ кг/Дж [10]; тепловые эффекты реакций (4), (5) и (7) приведены в табл. 2.

*** Винильные группы: $V_0 = 8.0 \times 10^{-2}$ моль/кг, $k = 1.19 \times 10^{-5}$ кг/Дж [10]; винилиденовые группы: $V_0 = 4.3 \times 10^{-3}$ моль/кг, $k = 0.97 \times 10^{-5}$ кг/Дж [10]; $G = 2.14$ для реакции (5) [10]; $G = 0.25$ для реакции (7) [8]; средний общий выход $H_2 G = 3.2$ [8]; $G = 3.2 - 2.14 = 1.06$ для реакции (4).

**** Винильные группы: $V_0 = (2.6-3.4) \times 10^{-2}$ моль/кг [11]; винилиденовые группы: $V_0 = (1.1-1.4) \times 10^{-2}$ моль/кг [11]; остальные расчетные параметры соответствуют принятым для ПЭВП "Marlex".

ложением калориметрические измерения в адиабатическом режиме позволяют определить истинный уровень максимально возможного разогрева элементов полимерных конструкций, соответствующий заданной поглощенной дозе ионизирующего излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коптелов А.А. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 3. С. 157.
2. Коптелов А.А. // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. 2000. № 4. С. 121.
3. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Часть 2. М.: МГУ, 1966. Ч. 2.
4. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
5. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
6. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1974.
7. Манделькерн Л. // Радиационная химия макромолекул / Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978. С. 259.
8. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник / Под ред. Милинчука В.К., Тупикова В.И. М.: Энергоатомиздат, 1986.
9. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 1.
10. Basheer R., Dole M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 6. P. 949.
11. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3.
12. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990.
13. Sabel M., Schmidt T., Pauly H. // Health Physics. 1973. V. 25. № 5. P. 519.
14. Коптелов А.А., Карязов С.В. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 2. С. 153.
15. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
16. Селихова В.И., Тихомиров В.С., Щербина М.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 434.
17. Коптелов А.А., Зеленев Ю.В., Карязов С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 3. С. 25.
18. Доул М. // Радиационная химия макромолекул / Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978. С. 306.

19. Милинчук В.К., Клинишонт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994. С. 24.
20. Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 3. С. 195.
21. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
22. Пицежецкий С.Я. Механизм радиационно-химических реакций. М.: Химия, 1962.
23. Коптелов А.А., Калязев С.В., Шленский О.Ф. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 3. С. 185.
24. Коптелов А.А., Калязев С.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 384. № 1. С. 68.

Use of Calorimetric Technique for Studying Radiation-Chemical Reactions in Polyethylene

A. A. Koptelov*, S. V. Karyazov*, and O. F. Shlenskii**

*Soyuz Federal Center of Dual Technologies,
ul. Akademika Zhukova 42, Dzerzhinskii, Moscow oblast, 140090 Russia

**Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract—The kinetics of radiation-induced chemical processes in LDPE was studied by means of an adiabatic calorimeter, which allows the heat capacity of polymers to be measured immediately in the course of γ -irradiation. It was found that irradiation of virgin LDPE samples to a dose of 16 kGy was accompanied by an exothermic effect exceeding 1600 J/kg but led to an endothermic effect in the case of samples preirradiated with doses above 30 kGy. As is shown, The most likely for the observed heat evolution is the reaction of disappearance of vinyl and vinylidene double bonds in the polymer. The rate of this reaction as found by calorimetric measurements is compared with data obtained by other methods.