

УДК 541.(15+64):542.943:539.3

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ ПЭВП-ВОЛОКОН ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРОТЕКАНИИ ДЕСТРУКЦИИ И СШИВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

© 2024 г. А. А. Далинкевич^{a, c, *}, И. М. Пискарев^b, Л. В. Фомин^c, Т. А. Ненашева^{a, **}

^a Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, 31 корп. 4, Москва, 119071, Россия

^b НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, дом 1, стр. 2, Москва, 119234, ГСП-1, Россия

^c НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Мичуринский пр-т, д. 1, Москва, 119192, Россия

*E-mail: dalinkevich@yandex.ru

**E-mail: tnenasheva@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.08.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 20.09.2023 г.

Изучена кинетика снижения прочности волокон из полиэтилена высокой плотности при облучении воздухе рентгеновским излучением в интервале мощностей поглощенной дозы 0.02–15 Гр/с. Показано, что снижение прочности облученных полиэтиленовых волокон происходит до некоторого предельного значения, зависящего от мощности дозы, и может быть описано закономерностями кинетики обратимой реакции псевдопервого порядка. Предложенная структурно-кинетическая модель радиационно-окислительного старения волокон учитывает противоположное влияние деструкции и сшивания проходных макромолекул на прочность ориентированного полимера (волокна), взаимосвязь кинетики радиационно-окислительных превращений и с особенностями структуры ориентированного полимера. Модель хорошо согласуется с экспериментом и позволяет описать изменение прочности ориентированного полимера при одновременном протекании процессов радиационно-окислительной деструкции и сшивания цепей.

Ключевые слова: ориентированный полиэтилен, ПЭВП-волокно, радиационное окисление и сшивание, прочность

DOI: 10.31857/S0023119324010076 **EDN:** JYZCRD

ВВЕДЕНИЕ

Радиационно-химические превращения полимеров и их взаимосвязь с надмолекулярной структурой являются традиционным и, в тоже время, актуальным направлением в радиационной химии полимеров [1–12].

В большинстве опубликованных работ предметом исследования являлись полиэтилен (ПЭ) или сополимеры этилена и были использованы в основном изотропные пленки, блочные образцы [6, 8, 10–13] или умеренно ориентированные пленки [14]. Это связано с практическим значением процессов радиационного модифицирования (сшивания) этих полимеров и композиций на их основе. Радиационно-химические превращения полимеров в ориентированном состоянии изучены в меньшей степени [7, 9, 18].

Так, в работах [9, 15–18] изучали взаимосвязь между кинетикой радиационно-химических прев-

ращений и изменением механических свойств полимера в высокоориентированном состоянии (волокна и нити).

Предложенные ранее в работах [15, 18] и развитые далее в [16] структурно-кинетические модели радиационно-окислительных превращений ориентированных полимеров (ПЭ и полипропилена (ПП)), удовлетворительно описывали снижение прочности полимера (волокон и пленок) в случае протекания только процессов деструкции (радиационной и радиационно-окислительной) проходных макромолекул в аморфных областях микрофибрилл. Сшиванием макромолекул при этом обоснованно пренебрегали вследствие физической природы изученных объектов (ориентированный ПП [16, 18] и ультраориентированный ПЭ [9, 15] — деструктурирующие полимеры) и вследствие облучения тонких волокон и пленок на воздухе, т.е. при полном подавлении сшивания кислородом.

Однако возможны и представляют интерес случаи, когда при облучении полимера на воздухе одновременно протекают реакции разрыва цепей и их сшивания. Очевидно, что в этом случае, т.е. при одновременном протекании окислительной деструкции и сшивания макромолекул в аморфных прослойках микрофибрилл, кинетическая картина изменения прочности будет отличаться от рассмотренной ранее в [15, 16, 18].

Выяснение кинетических закономерностей изменения прочности ориентированного полимера (на примере волокон ПЭ) при одновременном протекании радиационно-окислительной деструкции и сшивания макроцепей и составило цель данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы промышленно выпускаемых некрученых нитей (пучок параллельных моноволокон диаметром ≈ 45 мкм), полученных методом экструзии с последующей термовытяжкой (ориентацией) из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Нити были использованы без дополнительной очистки. Степень кристалличности волокон и температура плавления кристаллитов, определенные методом ДСК (прибор DSC 7 Perkin-Elmer, скорость нагрева 2.5°C в минуту) составляли $\approx 76\%$ и $134 \pm 0.5^\circ\text{C}$, что соответствует кристаллам ПЭВП со сложными цепями [19].

Облучение нитей проводили на воздухе рентгеновским излучением с максимальной энергией тормозного спектра 45–70 кэВ. Мощность поглощенной дозы варьировали в интервале 0.02–15 Гр/с, облучение проводили при комнатной ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) температуре.

Разрушающую нагрузку при растяжении нитей определяли на разрывной машине “Instron 1186” при скорости подвижного зажима 50 мм/мин. База физико-механических испытаний составляла 90 мм и была одинакова для всех образцов. Подготовку образцов к физико-механическим испытаниям осуществляли по методике, описанной в [16]. Прочность при растяжении рассчитывали, как среднее значение по результатам испытаний не менее чем 10 образцов. Прочность при растяжении исходных нитей составляла 910 ± 15 МПа при надежности 95%.

Волокна ПЭВП содержали термостабилизатор (антиоксидант) ирганокс 1010, содержание которого, определенное путем экстракции гептаном с последующим УФ-спектрофотометрическим анализом по методике [20] составило 1.8×10^{-3} моль/кг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Механические свойства аморфно-кристаллических ориентированных полимеров, как это уже общепринято считать [21–24], зависят прежде всего от степени упорядоченности аморфных областей. Важнейшими характеристиками этих областей, определяющих механические свойства волокон и пленок, являются концентрация (доля) способных держать нагрузку проходных цепей (т.е. цепей, проходящих через два или более кристаллита внутри микрофибриллы) и их ориентация [22–23].

Как было показано в работах [15, 18, 21–23], при одноосном растяжении прочность σ ориентированного аморфно-кристаллического полимера пропорциональна концентрации (доле) N проходных цепей в аморфных прослойках микрофибрилл:

$$\sigma \sim \alpha_N N, \quad (1)$$

где α_N — коэффициент пропорциональности.

Очевидно, что уменьшение или увеличение концентрации (доли) N проходных цепей вследствие радиационно-химических превращений будет приводить к соответствующему изменению прочности.

В процессе радиационно-инициированной окислительной деструкции, не осложненной сопутствующим сшиванием, как это показано в [15, 16, 18] проходные цепи рвутся и их концентрация понижается от некоторого исходного значения N_0 (при времени старения (облучения) $t = 0$) до $N \approx 0$ ($t > 0$).

Прочность полимера при этом уменьшается от своего начального максимального значения σ_0 (исходный полимер, $N = N_0$; при $t = 0$) до некоторого минимального значения σ_∞ (при $N \approx 0$; $t > 0$). Следовательно, изменение прочности полимера (волокна) за все время эксперимента составит:

$$\sigma_0 - \sigma_\infty \approx \alpha_N N_0. \quad (2)$$

Остаточная прочность σ_∞ в рамках подхода, развитого в [16] обусловлена в основном межмолекулярным взаимодействием (так как $N \approx 0$) окисленных фрагментов макромолекул в аморфных прослойках. Как было показано в [15], для ультраориентированного ПЭ величина σ_∞ не зависит от мощности дозы и достаточно мала ($\approx 10\%$ от σ_0), а в случае ориентированного ПП значением σ_∞ можно было пренебречь [16, 18].

Иная ситуация наблюдается, если наряду с деструкцией макромолекул в какой-то мере протекает также и их сшивание. В этом случае, образование сшивков может приводить к возникновению неко-

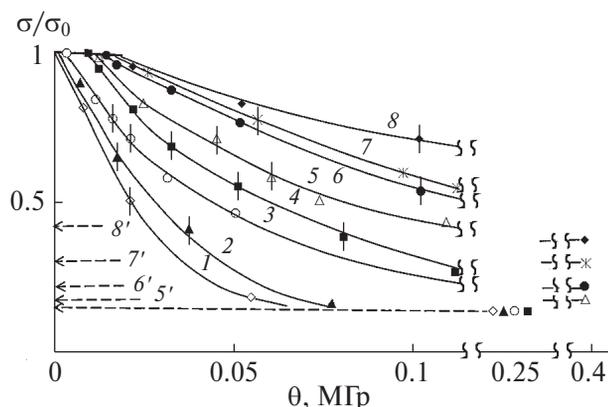


Рис. 1. Изменение относительной прочности при растяжении стабилизированных ПЭВП-волокон в результате их радиационного окисления на воздухе при разной мощности дозы P рентгеновского излучения. $T=295$ К. $P=0.02$ (1), 0.05 (2), 0.16 (3), 0.3 (4), 2 (5), 5 (6), 10 (7) и 15 Гр/с (8). Штриховыми линиями показаны значения отношения $\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$, характеризующего предельное снижение прочности нитей при заданном значении мощности дозы.

торого (иногда существенного), количества новых, вторичных проходных цепей. Образование таких вторичных проходных цепей будет отчасти компенсировать радиационно-иницированную деструкцию первичных проходных цепей, т.е. изначально имевшихся в ориентированном полимерном образце. В результате этой компенсации снижение прочности волокон ПЭВП будет замедляться, а величина σ_{∞} будет возрастать, как это показано на рис. 1 (кривые 5–8).

Из рис. 1 также видно, что на кинетических кривых описывающих изменения прочности ПЭВП-волокон с дозой излучения имеется некоторый период (доза) торможения (рис. 1), в пределах которого прочность ПЭ волокон изменяется незначительно и ее можно принять практически равной σ_0 (горизонтальный участок на кривых рис. 1).

Появление периода (дозы) торможения θ_{τ} обусловлено содержащимся в полимере фенольным ингибитором окисления (антиоксидантом), оказывающим защитное действие на полимерное волокно и при поглощенной дозе меньшей θ_{τ} изменение прочности не превышало чувствительности использованного метода физико-механических испытаний.

Из рис. 2 можно видеть, что величина дозы торможения θ_{τ} зависит от мощности дозы и с ростом P значение θ_{τ} увеличивается.

Закономерности ингибированного радиационно-химического окисления полиолефинов были детально рассмотрены в работах [6, 25, 26]. Здесь же следует отметить следующее.

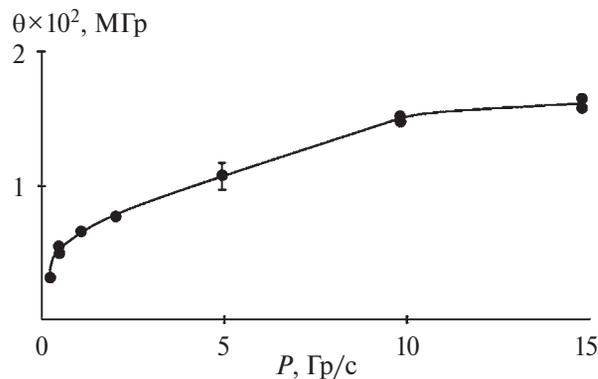
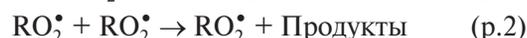


Рис. 2. Зависимость дозы торможения θ_{τ} от мощности дозы рентгеновского излучения при радиационном окислении ингибированных волокон ПЭВП.

Известно [1, 3, 4, 6, 25–27], что расход ингибитора при облучении полимера на воздухе происходит как в радикальных реакциях окисления, так и на прерадикальной стадии радиолита (антирадикальный эффект).

Как показано на рис. 2, в области малых значений мощности дозы излучения ($P \leq 2$ Гр/с) период (доза) торможения θ_{τ} с ростом P быстро увеличивается, что можно связать, согласно [6, 21, 25] со сравнимой величиной вкладов реакции пероксидных радикалов с ингибитором (р.1) и их рекомбинации (р.2) в суммарном процессе их гибели ((р.1) + (р.2)):



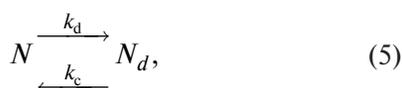
С дальнейшим ростом мощности дозы излучения рост θ_{τ} замедляется, и в интервале 10–15 Гр/с значение θ_{τ} практически не изменяется (табл. 1), что может быть связано согласно [6, 21, 25] с изменением механизма окисления и с расходом существенной доли ингибитора в первичных радиационно-химических процессах. После завершения периода торможения, т.е. израсходования ингибитора (при $\theta > \theta_{\tau}$), окисление протекает как неингибированное [25] и снижение прочности волокна (рис. 1) происходит вследствие разрывов проходных цепей в развившемся процессе окисления. Как видно из рис. 1 (кривые 1–4), остаточная относительная прочность σ_{∞}/σ_0 (плато на кривых σ/σ_0 – доза) постоянна только при малой мощности дозы ($P \leq 0.3$ Гр/с) и составляет 16–18% от σ_0 . С дальнейшим ростом мощности дозы отношение $\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$ увеличивается (рис. 1, кривые 5–8) до $\approx 0.43\sigma_0$, что указывает на появление и увеличение влияния сшивания цепей в аморфных прослойках полимера на его остаточную прочность.

Противоположное влияние деструкции и сшивания макромолекул на прочность облученного во-

Таблица 1. Кинетические параметры снижения прочности стабилизированных ПЭВП-волокон при радиационно-окислительном старении

P , Гр/с	$\theta_r \times 10^2$, МГр	G_σ , МГр ⁻¹	G_d , МГр ⁻¹	G_c , МГр ⁻¹	К
Область преимущественного протекания деструкции макромолекул, $G_c = 0$, $G_\sigma = G_d$					
0.02	—	40 ± 2	—	—	—
0.05	—	31 ± 1.5	—	—	—
0.16	0.32 ± 0.02	22 ± 1.2	—	—	—
0.30	0.43 ± 0.02	18.8 ± 0.8	—	—	—
Область одновременного протекания деструкции и сшивания макромолекул, $G_\sigma = G_d + G_c$					
2	0.84 ± 0.04	10.6 ± 0.4	10.13 ± 0.35	0.47 ± 0.05	21.5 ± 2
5	1.05 ± 0.05	10.0 ± 0.4	9.21 ± 0.35	0.79 ± 0.05	11 ± 0.7
10	1.4 ± 0.05	9.8 ± 0.5	7.57 ± 0.46	2.23 ± 0.04	3.32 ± 0.7
15	1.65 ± 0.05	7.9 ± 0.5	5.5 ± 0.48	2.40 ± 0.02	2.31 ± 0.04

локна можно представить как результат обратимой реакции первого порядка:



где k_d и k_c константы реакций деструкции и сшивания соответственно, N — текущая концентрация проходных цепей, N_d — концентрация фрагментов, образовавшихся при разрыве первичных проходных цепей и способных при облучении дать сшивку и, соответственно, вторичную держащую проходную цепь. Для упрощения задачи было принято, что вторичные и первичные проходные цепи эквивалентны по своему влиянию на прочность полимера.

Рассмотрим условия, при которых вклад радиационного сшивания в изменение механических свойств облученного ориентированного полимера (волокна, пленки) может стать заметным. Известно, что ориентация полимера, сопровождается разворачиванием (“распряжением”) макромолекул и приводит к обеднению конформационного набора участков цепей в аморфных прослойках. Вследствие этого понижается вероятность диссипации энергии возбуждения по колебательным уровням участка цепи, и, тем самым, повышается вероятность разрыва химических связей в основной цепи полимера [29]. Поэтому соотношение радиационных выходов сшивания G_c и деструкции G_d в ориентированных полимерах, и даже в таком, как преимущественно сшивающийся ПЭ становится заметно меньше 1 [5, 29]. В то же время, фрагменты разорванных проходных макромолекул, обладают существенно большей подвижностью (по сравнению с исходными проходными цепями) и при облучении способны между собой образовывать сшивки и, соответственно, вторичные проходные цепи, как это схематично показано на рис. 3.

Следовательно, одним из условий заметного уровня радиационного сшивания ориентированного полимера является наличие в конформационном наборе исходного полимера определенной концентрации (доли) таких первичных проходных цепей, при разрыве которых образуются фрагменты, способные к сшиванию и, соответственно, образованию вторичных проходных цепей.

Если облучение полимера проводят при постоянном давлении O_2 над образцом (воздух), т.е. в условиях постоянной концентрации растворенного O_2 в полимере, то с ростом мощности дозы (скорости инициирования) может измениться соотношение скоростей реакций (р. 3) и (р. 4) [16, 26]:

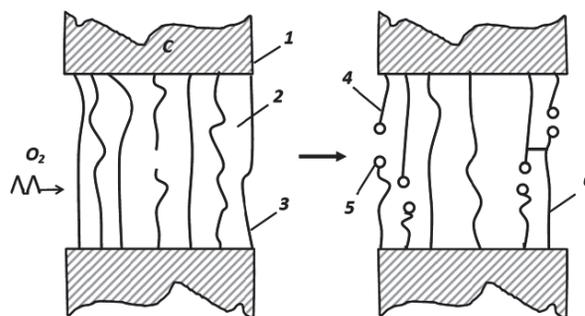
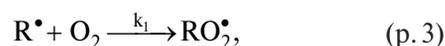


Рис. 3. Структурная схема радиационно-окислительного старения ориентированного аморфно-кристаллического полимера при одновременном протекании деструкции и сшивания проходных макромолекул. 1 — кристаллит, 2 — аморфная внутрифибрилярная прослойка, 3 — проходные цепи, 4 — фрагменты деструктурированных проходных цепей, 5 — кислородсодержащие группы на фрагментах деструктурированных проходных цепей, 6 — вторичные проходные цепи.

При достаточно большой мощности дозы излучения, кислорода растворенного в полимере может стать недостаточно для перевода всех радикалов R^\bullet в RO_2^\bullet и лимитирующей стадией окисления станет реакция (р. 3). В этом микродиффузионном [16, 28] режиме окисления гибель радикалов будет в основном происходить в реакции:



приводящей к сшиванию полимера. Следует отметить, что в микродиффузионном режиме процесс окисления происходит равномерно по объему образца.

Из изложенного следует, что увеличение мощности дозы и связанный с этим переход процесса окисления на воздухе тонких полимерных пленок и волокон в микродиффузионный режим, будет приводить к уменьшению радиационного выхода падения прочности G_σ вследствие увеличения вклада сшивания. Остаточная (условно равновесная) прочность волокон $\sigma_\infty(P)$ (т.е. высота плато на кинетических кривых прочность — доза) при этом будет увеличиваться с ростом P , как это и показано на рис. 1. При дальнейшем увеличении мощности дозы процесс может перейти в макродиффузионный режим, при котором диффузия кислорода в образец будет лимитировать скорость окисления, и процесс окисления будет происходить неравномерно по объему (сечению) образца [1, 8, 30]. При достаточно большой мощности дозы окисление может локализоваться в тонком приповерхностном слое, а в объеме полимера будут протекать реакции радиационного сшивания и деструкции [8, 30–33].

В соответствии со сделанным предположением об обратимой реакции первого порядка воспользуемся известными [34] формулами для описания кинетики этого процесса. Так, для изменения концентрации (доли) проходных цепей в аморфных прослойках и, соответственно, для изменения прочности облученного полимера (с учетом (1) и (2)) получим простые формулы:

$$N - N_\infty = (N_0 - N_\infty) \exp(-k_{ef}t) \quad (t > \tau), \quad (6)$$

$$\sigma - \sigma_\infty = (\sigma_0 - \sigma_\infty) \exp(-k_{ef}t) \quad (t > \tau), \quad (7)$$

где $k_{ef} = k_d + k_c$, N_∞ — равновесная при данной мощности дозы концентрация (доля) проходных цепей, с величиной которой связано постоянное (или близкое к постоянному) значение прочности $\sigma_\infty \approx \alpha N_\infty$; σ и σ_0 текущее и начальное значение прочности волокон, τ — период торможения, т.е. время облучения, соответствующее поглощенной дозе торможения θ_τ .

Следует отметить определенную степень условности использованных здесь и далее в статье определений “равновесная концентрация (доля) проходных цепей N_∞ ” и “равновесное значение прочности $\sigma_\infty(P)$ ”. При дальнейшем (т.е. после выхода на плато $\sigma_\infty(P)$) длительном облучении полимера на воздухе с неизбежностью будут происходить более медленные радиационно-химические превращения возникшей вторичной структуры облученного ориентированного полимера и связанные с этим изменения свойств. Поэтому наблюдаемые в эксперименте эффекты не относятся к случаю истинного химического равновесия, а характеризуют наступление очень медленного (по сравнению с предыдущим) этапа в изменении прочности полимера (волокна), т.е. наступления условного (в масштабе времени эксперимента) равновесия.

Переходя в (7) от времени облучения t к дозе излучения θ и выполнив логарифмирование, получим:

$$\ln \left[\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \right] = -k_{ef}t = -G_\sigma \theta = -(G_d + G_c) \theta \quad (\text{при } \theta > \theta_\tau), \quad (8)$$

где $G_\sigma = G_d + G_c$, G_d и G_c — радиационные выходы деструкции и сшивания проходных цепей в прямой и обратной реакциях соответственно. Очевидно, что при низких мощностях дозы, когда отношение σ_∞/σ_0 минимально и практически постоянно (рис. 1) и сшивание отсутствует (т.е. $G_c = 0$), то в выражении (8) $G_\sigma = G_d$.

Представляя экспериментальные данные (рис. 1) в полулогарифмических координатах уравнения (8) можно определить G_σ . Действительно, как видно из рис. 4, снижение прочности облученных волокон

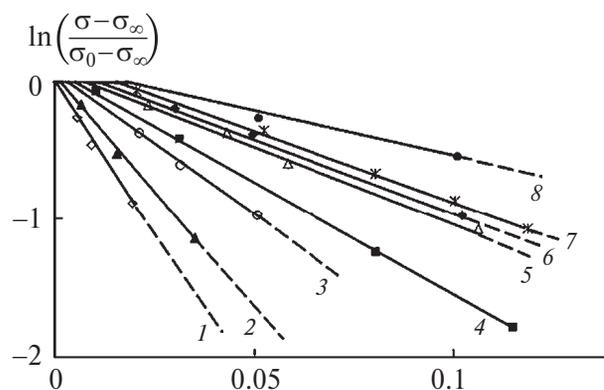


Рис. 4. Зависимость логарифма относительной прочности от поглощенной дозы при радиационном окислении волокон ПЭВП. Значения σ_∞ для каждой мощности дозы соответствуют данным рис. 1. Значения мощностей дозы те же, что и на рис. 1.

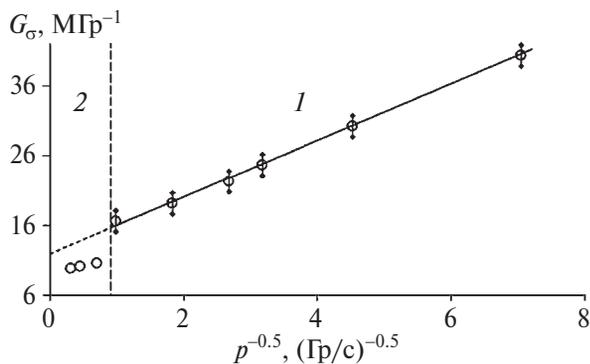


Рис. 5. Зависимость радиационного выхода снижения прочности G_σ полиэтиленовых волокон (ПЭВП) от мощности дозы рентгеновского излучения.

ПЭВП может быть описано линейной зависимостью в координатах уравнения (8).

Из тангенса угла наклона прямых на рис. 4 находили значение G_σ для различных мощностей доз излучения (табл. 1).

Как показано на рис. 5, радиационный выход снижения прочности зависит от мощности дозы в соответствии с уравнением:

$$G_\sigma = A_\sigma \cdot P^{-0.5} + B_\sigma. \quad (9)$$

Выполнение зависимости (9) указывает на то, что разрывы проходных цепей происходят как на стадии продолжения кинетических цепей окисления, так и в актах квадратичного обрыва и иницирования [8, 16, 26].

Как видно из рис. 5, зависимость $G_\sigma - P^{-0.5}$ состоит из двух различных участков. Наличие двух различных участков на этой зависимости связывается так же, как и ранее в [8, 16] с изменением механизма радиационно-окислительной деструкции. При небольших значениях мощности дозы (рис. 5, область 1, $P \leq 1$ Гр/с, т.е., соответственно, при $P^{-0.5} \geq 1$ (Гр/с) $^{-0.5}$) обрыв кинетических цепей протекает при рекомбинации пероксидных радикалов RO_2 и в этой области сшиванием макромолекул можно пренебречь. Значения параметров A_σ и B_σ для ПЭВП-волокон в этом интервале мощностей доз (т.е. в отсутствие сшивания) составили $A_\sigma = 4.4 \pm 0.2 \cdot 10^{-6}$ (Гр·с) $^{-0.5}$ и $B_\sigma = 11.2 \cdot 10^{-6}$ Гр $^{-1}$.

С увеличением мощности дозы (рис. 5, область 2) процесс окисления переходит в т.н. микродиффузионный режим [16]. В этом случае основная гибель радикалов происходит в основном в процессах взаимодействия алкильных радикалов $R^\cdot + R^\cdot$, приводящих к сшиванию макроцепей, как это было рассмотрено выше (р.5) и ранее в [8, 28]. В области 2 определяемый из эксперимента суммарный радиа-

ционный выход снижения прочности $G_\sigma = G_d + G_c$ как можно видеть из табл. 1, слабо зависит от мощности дозы излучения. Увеличение мощности дозы в 5 раз (от 2 до 10 Гр/с) изменило $G_\sigma \approx$ на 10%, т.е. с учетом точности эксперимента можно принять G_σ практически постоянным. Это указывает на то, что в данном интервале изменения P скорости процессов, влияющих на изменение прочности полимера имеют преимущественно первый порядок по мощности дозы. При дальнейшем увеличении мощности дозы от $P = 10$ Гр/с до максимального использованного в эксперименте $P = 15$ Гр/с (т.е. 1.5 раза) происходит уменьшение G_σ также примерно на 10% (табл. 1), что может указывать на переход к макродиффузионному режиму, т.е. к пространственно неоднородному протеканию радиационно-химических реакций окисления и сшивания в полимерном образце.

Как уже было отмечено выше, экспериментально определяемый из наклонов прямых на рис. 5 радиационный выход G_σ при $P \geq 2$ Гр/с в терминах обратной реакции равен сумме радиационных выходов деструкции G_d и сшивания G_c :

$$G_\sigma = G_d + G_c \quad (\text{при } P \geq 2 \text{ Гр/с}). \quad (10)$$

С учетом известных закономерностей обратимой реакции первого порядка [34] и соотношений (1), (2) и (6) получим для равновесной концентрации (доли) проходных цепей $N_\infty(P)$ и, соответственно, для равновесной прочности полимера $\sigma_\infty(P)$ следующие выражения:

$$N_\infty(P) = \frac{1}{1+K} N_0, \quad (11)$$

$$\sigma_\infty(P) - \sigma_\infty(\min) = \frac{1}{1+K} (\sigma_0 - \sigma_\infty(\min)), \quad (12)$$

где $\sigma_\infty(\min)$ — минимальное, т.е. в отсутствие сшивания цепей значение остаточной прочности (малые P , самый низкий уровень плато на рис. 1), $\sigma_\infty(P) \sim N_\infty(P)$ — условное равновесное значение прочности полимера при более высокой мощности дозы ($P \geq 2$ Гр/с), когда происходит сшивание, т.е. более высокие плато на кривых прочность—доза (рис. 1, кривые 5–8), $K = G_d/G_c$ константа условного равновесия.

Преобразуя выражение (12) к виду:

$$K = \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty(\min)}{\sigma_\infty(P) - \sigma_\infty(\min)} - 1 \quad (13)$$

и используя полученные в эксперименте значения σ_0 , $\sigma_\infty(P)$ и $\sigma_\infty(\min)$ в соответствии с (12) были рассчитаны значения K для различных мощностей доз

излучения (табл. 1). Далее, исходя из экспериментальных значений радиационного выхода снижения прочности $G_{\sigma} = G_d + G_c$ и рассчитанных значений константы $K = G_d/G_c$ по известному [34] соотношению для обратимой реакции (14):

$$G_c = \frac{G_d + G_c}{1 + K} = \frac{G_{\sigma}}{1 + K} \quad (14)$$

было найдено отдельно значение G_c и далее, с учетом выражения (10) значение G_d (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что для ориентированного полиэтилена в изученном интервале мощностей поглощенных доз $G_d > G_c$, что согласуется с литературными данными [29, 35, 36].

Радиационный выход G_d снижения прочности полимера, связанный с деструкцией проходных макромолекул уменьшается с ростом мощности дозы (табл. 1). Это связывается с тем, что при увеличении мощности дозы (скорости инициирования) уменьшается вклад окислительной деструкции (уменьшается длина кинетических цепей) в снижение прочности и начинает преобладать деструкция проходных макромолекул в ориентированном ПЭ вследствие первичных радиационно-химических процессов [32].

Радиационный выход сшивания макромолекул G_c , характеризующий эффективность образования вторичных проходных цепей, с ростом мощности дозы увеличивается (табл. 1), что также связывается с уменьшением влияния кислорода на этот процесс. Практически постоянное значение G_c интервале $15 \leq P \leq 10$ Гр/с может косвенно указывать на почти полное устранение влияния O_2 на образование вторичных проходных цепей.

Снижение константы условного равновесия деструкция–сшивание $K = G_d/G_c$ (табл. 1) с ростом мощности дозы обусловлено одновременным снижением G_d и увеличением G_c . Поскольку для ориентированного полимера G_d всегда больше чем G_c , т.е. $K > 1$, то значение $K = 1$ можно рассматривать как некоторое условное предельное значение, при котором равны радиационные выходы (соответственно и скорости) деструкции и сшивания проходных макромолекул. Принимая в выражении (12) предельное значение $K = 1$, можно оценить предельное значения $\sigma_{\infty}(P)$ для ориентированного полиэтилена, которое составило $\approx 0,6\sigma_0$ что несколько выше максимального значения, достигнутого в эксперименте $\approx 0,43\sigma_0$.

Таким образом, предложенная структурно-кинетическая модель деградации механических свойств волокон ПЭВП учитывает взаимосвязь кинетики

радиационно-окислительных превращений и с особенностями структуры ориентированного полимера, хорошо согласуется с экспериментом и позволяет описать изменение прочности ориентированного полимера при одновременном протекании процессов радиационно-окислительной деструкции и сшивания цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финкель Э.Э., Брагинский Р.П. В сб.: Радиационная химия полимеров. Под ред. В.А. Каргина. М.: Наука. 1973. С. 186–291.
2. Радиационная химия макромолекул. Под ред. М. Доула, пер. с англ. под ред. Э.Э. Финкеля. М., Атомиздат, 1978. 325 с.
3. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры: Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 181–186.
4. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
5. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1984. 150 с.
6. Далинкевич А.А. Успехи в области физико-химии полимеров. М.: Химия, 2004. С. 475–501.
7. Dalinkevich A.A., Piskarev I.M., Shlyapnikov Yu.A. // Polymer Degradation and Stability. 1993. V. 40. P. 117–119.
8. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шемаров Ф.В., Шляпников В.А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219–224.
9. Далинкевич А.А., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 312–317.
10. Аллаяров С.Р., Ольхов Ю.А., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2020.
11. Аллаяров С.Р., Шаймухаметова И.Ф., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. С. 273–282.
12. Deccer C., Mayo F.R. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 11. P. 2847.
13. Giberson R.C. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 2. P. 463.
14. Рапопорт Н.Я., Гониашвили А.Ш., Акутин М.С., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. 1977. Т. 19. А. № 10. С. 2211–2216.
15. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35А. № 7. С. 830–837.
16. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Фомин Л.В., Ненашева Т.А. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 57. № 23. С. 211–217.
17. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия. 1987. С. 168–197.
18. Далинкевич А.А., Дробышев В.И., Пискарев И.М. // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37А. № 11. С. 1868–1873.

19. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 197–220.
20. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 250 с.
21. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39А. № 2. С. 222–230.
22. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
23. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 86–160.
24. Регель В.Г., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1972. 190 с.
25. Замиратов В.С., Кирюшкин С.Г., Пискарев И.М., Китина И.Г., Скубин В.К., Харитонова Г.С. // Высокомолек. соед. 1990. Т(А). 32. № 9. С. 1917–1922.
26. Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1981. Т(А). 23. № 3. С. 554–558.
27. Романцев М.Ф., Ларин В.А. Радиационное окисление органических веществ. М.: Атомиздат, 1972. 157 с.
28. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения полимеров. М.: Наука. С. 167–199.
29. Сирота А.Г., Верховец А.П., Утевский Л.Е. // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. № 9. С. 661–664.
30. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. 325 с.
31. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40. А408 8. С. 1294–1303.
32. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33. Б. № 12. С. 883–893.
33. Быков Е.В., Быстрицкая Е.В., Карпунин О.Н. // Высокомолек. соед. 1987. Т. 29 А. № 7. С. 1347–1352.
34. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. С. 143–147.
35. Зубов Ю.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1990. Т. 32. А. № 6. С. 1202–1208.
36. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33 А. № 9. С. 687–693.

KINETICS OF RADIATION-OXIDATIVE AGING OF HDPE FIBERS WITH SIMULTANEOUS DESTRUCTION AND MACROMOLECULES CROSSLINKING

Dalinkevich A. A.^{1,3*}, Piskakev I. M.², Fomin L. V.³, Nenasheva T. A.^{1}**

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow Russian Federation*

²*Research Institute of Nuclear Physics. D.V. Skobeltsyn, Lomonosov Moscow State University*

³*Research Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University*

* E-mail: dalinkevich@yandex.ru

** E-mail: tnenasheva@inbox.ru

The kinetics of strength reduction of high-density polyethylene fibers upon irradiation of air with X-rays in the range of absorbed dose rates of 0.02–15 Gy/s has been studied. It is shown that the decrease in the strength of irradiated polyethylene fibers occurs up to a certain limiting value, which depends on the dose rate and can be described by the laws of the kinetics of a reversible pseudo-first-order reaction.

The proposed structural-kinetic model of radiation-oxidative aging of fibers takes into account the opposite effect of degradation and cross-linking of passing macromolecules on the strength of an oriented polymer (fiber), the relationship between the kinetics of radiation-oxidative transformations, and structural features of an oriented polymer. The model is in good agreement with the experiment and makes it possible to describe the change in the strength of the oriented polymer during the simultaneous occurrence of the processes of radiation-oxidative degradation and cross-linking of chains.

Keywords: oriented polyethylene, fiber, radiation oxidation and crosslinking, strength.