

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННО СОСТАРЕННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

© А. А. Акатов, А. Ф. Нечаев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
E-mail: Radioecology_dept@technolog.edu.ru

Поступила в Редакцию 16 сентября 2018 г.

После доработки 4 июля 2019 г.

Принята к публикации 4 июля 2019 г.

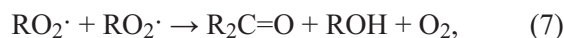
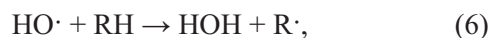
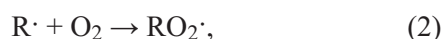
Изучена кинетика и определены удельные энергозатраты образования карбонильных групп в естественно состаренных пленках полиэтилена под воздействием гамма-излучения изотопного источника ^{60}Co . Показано, что радиационно-стимулированное окисление состаренных пленок (в отличие от модельных, свежеприготовленных образцов) имеет характер самоускоряющегося процесса и осуществляется по меньшей мере по двум механизмам. Один из них является цепным, второй, наиболее вероятно, обусловлен взаимодействием кислорода с трансвиниленовой ненасыщенностью, исходно локализованной в кристаллической фазе полиэтилена. В целом состаренные полимерные материалы при облучении обладают повышенной склонностью к окислению, что ограничивает использование изделий на их основе в условиях воздействия высокоэнергетической радиации.

Ключевые слова: окисление; полиэтилен; пленка; ионизирующее излучение; гамма-излучение

DOI: 10.1134/S0044461819090044

При использовании полимеров в радиационных полях (космическая техника, атомная энергетика, ядерная медицина, радиационная технология) одним из наиболее значимых деструктивных факторов является индуцируемое высокоэнергетическим излучением окисление материалов кислородом воздуха.

Первые работы, посвященные окислению полиолефинов под действием ионизирующего излучения, датированы началом 1950-х годов. В соответствии с ныне существующими представлениями стабильные продукты окисления (карбонильные и гидроксильные группы) создаются преимущественно по диффузионно-контролируемому радикально-цепному механизму [1–3]:



Одним из немногих, если не единственным практическим маркером цепного механизма образования продуктов взаимодействия ионизирующего излучения с полимерами является их радиационно-химический выход (G). В полиэтилене на генерацию электронного возбуждения требуется 5–8 эВ энергии. С учетом того что не каждое возбуждение (радикал) трансформируется в продукт окисления, энергозатраты на образование карбонильной или гидроксильной группы не могут быть меньше 20 эВ, т. е. $G \leq 5$ единиц на 100 эВ поглощенной энергии. Если же $G > 10$, то образование продуктов окисления осуществляется по цепному механизму. При $G < 10$ вопрос о механизме образования остается открытым.

В известных нам работах радиационно-химический выход карбонильных групп в полиэтилене оценивается в 0.05 эВ^{-1} . Это вовсе не исключает возможность интерпретации результатов исследований в терминах радикально-цепного механизма. Однако при этом следует открыто признавать опосредованность аргументов, используемых при обосновании соответствующих моделей. Неопределенности в отношении наиболее популярной и, казалось бы, хорошо обоснованной точки зрения [1, 2] в свою очередь актуализируют задачу уточнения механизма или комбинации механизмов окисления полимеров в полях ионизирующих излучений.

В настоящей работе изучена зависимость концентрации карбонильных групп от количества депонированной в полиэтиленовой пленке энергии гамма-излучения изотопного источника ^{60}Co ($h\nu_{\text{ср}} = 1.25 \text{ МэВ}$) с определением удельных энергозатрат (G) на образование продуктов окисления.

Экспериментальная часть

В работе использовались пленки промышленно изготовленного полиэтилена высокого давления с неизвестной предысторией (датой изготовления, сроком и условиями хранения). Последнее, как правило, соответствует реальным условиям практического применения полимерных материалов, и в этом контексте такие объекты, несомненно, заслуживают внимания.

Размер исследуемых пленок $10 \times 10 \times 0.143 \text{ мм}$. Облучение образцов проводили на установке МРХ-γ-20 при мощности дозы $0.32 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Набор дозы осуществлялся аддитивно: после каждого облучения образец извлекался из установки с целью проведения измерений, а затем повторно облучался. Кинетика окисления полиэтилена контролировалась методом ИК-спектрофотометрии по изменению оптической плотности (α) в максимуме характеристической полосы поглощения карбонильных групп ($\nu_{\text{max}} = 1725 \text{ см}^{-1}$). Расчет оптической плотности выполнялся в шкале натуральных логарифмов методом базовой линии. Воспроизводимость измерений дополнительно проверяли по оптической плотности в полосах ИК-поглощения CH_2 -групп: 721 и 731 см^{-1} [$r(\text{CH}_2)$], а также 1463 и 1473 см^{-1} [$\delta(\text{CH}_2)$]. Концентрации карбонильных групп рассчитывали с использованием коэффициента молярной экстинкции $\varepsilon = 690 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [4]. Для определения абсолютных значений ($1/100 \text{ эВ}$) радиационно-химического выхода (G) при любом количестве депонированной в образце энергии излучения плотность полиэтилена принимали равной $1 \text{ кг} \cdot \text{дм}^{-3}$; кон-

центрацию карбонильных групп (N_{CO}) выражали в единицах $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; поглощенную дозу (D) – в $\text{эВ} \cdot \text{кг}^{-1}$ ($1 \text{ Гр} = 6.25 \cdot 10^{18} \text{ эВ} \cdot \text{кг}^{-1}$), а затем экспериментально полученную зависимость $N_{\text{CO}} = f(D)$ дифференцировали по дозе с применением MathCAD.

Обсуждение результатов

В работе [5] установлено и затем подтверждено в серии проверочных экспериментов, что при облучении на воздухе накопление карбонильных групп в исследуемой пленке полиэтилена с высокой степенью достоверности ($R^2 > 0.99$) описывается уравнением (рис. 1)

$$\alpha = n_1 n_2 / (n_1 + n_2), \quad (10)$$

где $n_1 = 1/(A - k_1 D)$, $n_2 = 1/(B e^{-k_2 D})$. При мощности дозы $P_d = 0.32 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$ $A = 2.0$, $B = 3.0$, $k_1 = 5.8 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 4.3 \cdot 10^{-2}$.

При анализе зависимости $\alpha = f(D)$ обращают на себя внимание следующие обстоятельства. Во-первых, при $D = 0$ $\alpha = 0.2$, что соответствует $N_{\text{CO}} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Таким образом, исследуемая пленка уже окислена в результате естественного старения. При этом концентрация карбонильных групп ($\approx 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) соответствует среднегодовому содержанию кислорода в воздухе Санкт-Петербурга ($\approx 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ в пересчете на атомарный кислород). Учитывая длительное время хранения (более 3 лет), разумно допустить, что в отсутствие таких сильных промоторов окисления, как ультрафиолет, высокоэнергетическое излучение и повышенная тем-

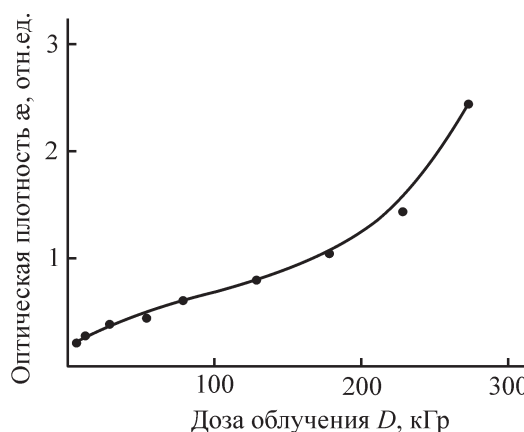


Рис. 1. Зависимость концентрации карбонильных групп в образце полиэтилена от дозы облучения.

α — оптическая плотность в максимуме характеристической полосы поглощения карбонильных групп ($\nu_{\text{max}} = 1725 \text{ см}^{-1}$).

пература, отношение $[\text{CO}]_{\text{пз}}/[\text{O}]_{\text{ат}} = 1$ является предельным.

Во-вторых, вид экспериментально полученной зависимости оптической плотности от дозы (рис. 1) свидетельствует о самоускорении процесса генерации СО-групп. Такая кинетика, косвенно отражающая особенности цепного механизма, характерна скорее для термоокислительных реакций в отсутствие облучения [6]. В подавляющем большинстве работ зависимости $\alpha = f(D)$, полученные, как правило, с использованием свежеприготовленных пленок полиэтилена, описываются функциями типа обратной экспоненты: практически линейное возрастание концентрации в области относительно малых доз с насыщением при больших дозовых нагрузках [1, 2]. Исключением является исследование [7], в котором с ростом поглощенной дозы до ~ 1000 кГр наблюдалось самоускорение процесса потребления кислорода пленкой ($h \approx 500$ мкм) сополимера этилена и пропилена. Отметим, однако, что в этом случае облучение образцов проводилось при $T = 343$ К.

Установленный в настоящей работе эффект, в принципе, может быть связан с методикой эксперимента (аддитивным набором дозы), если допустить, что существенную роль играют пострadiaционные процессы во время «темновых» пауз. С целью проверки этого предположения проведено сравнительное исследование двух одинаковых образцов. Первый был однократно облучен дозой 150 кГр, во втором та же интегральная доза была достигнута посредством шести последовательных облучений с извлечением пленки из гамма-установки после каждой операции. И в том, и в другом случае экспериментально определенное значение α составило 0.88 ± 0.05 . Поэтому в дальнейшем принимаем, что наблюдаемые особенности кинетики радиационно-стимулируемого окисления определяются только структурой и свойствами (включая наличие значительной концентрации продуктов окисления в исходных образцах) изучаемых пленок полиэтилена.

В-третьих, представив (10) в виде $(\alpha/n_1 + \alpha/n_2 = 1)$, нетрудно видеть (рис. 2), что по мере увеличения времени облучения α асимптотически стремится к n_1 . Фактически при $D > 130$ кГр бимолекулярный процесс генерации карбонильных групп трансформируется в мономолекулярный, что связано с достижением отношения $n_2/n_1 > 100$ и соответственно $\alpha = n_1 n_2 / (n_1 + n_2) \approx n_1$.

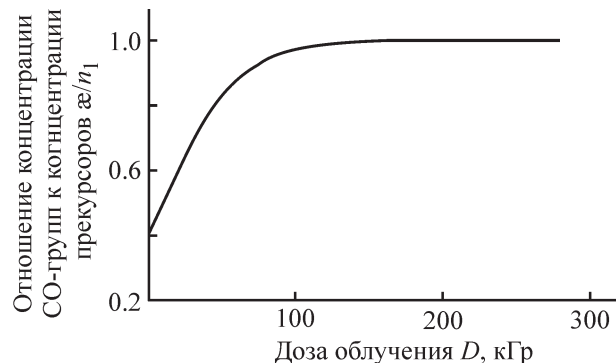


Рис. 2. Зависимость отношения концентрации карбонильных групп к концентрации прекурсоров от дозы облучения.

В физическом смысле n_1 и n_2 — это измеряемые в относительных единицах концентрации прекурсоров продуктов окисления. Одним из них является кислород, другим, по-видимому, активные по отношению к кислороду продукты радиолитического разложения полимерной матрицы (наиболее вероятно, свободные радикалы и двойные связи). С повышением дозы концентрация кислорода может, а концентрация собственных радиационных дефектов полиэтилена должна возрастать. Первое обусловлено аморфизацией частично кристаллических образцов и как следствие повышением коэффициента диффузии кислорода. Но этот процесс ингибируется радиационной сшивкой полиэтилена, и уже только поэтому экспоненциальный рост концентрации кислорода маловероятен. Второе — фундаментальное следствие диссипации энергии ионизирующего излучения в твердом теле, причем если продукты радиолитического разложения образуются по цепному механизму, их концентрация может возрастать по экспоненте (как это имеет место в случае n_2).

Исходя из логики этих внутренне непротиворечивых посылок, можно предположить, что n_1 — концентрация свободного кислорода, а n_2 — концентрация активных по отношению к кислороду собственных радиационных дефектов (возбуждений) полиэтилена.

Дозовую зависимость концентрации (моль·кг⁻¹) карбонильных групп, образовавшихся непосредственно в процессе облучения пленок, получаем вычитанием из $N = \alpha/\epsilon l$ концентрации продуктов окисления в исходных образцах ($N_0 = \alpha_0/\epsilon l = 2.03 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹). Кинетика радиационно-стимулированной генерации СО-групп описывается при этом уравнением

$$N' = \frac{1}{\epsilon l} (\alpha - \alpha_0) = \frac{\alpha_0}{\epsilon l} (5\alpha - 1) = N_0 \frac{k_1 D + 3(1 - e^{-k_2 D})}{2 - k_1 D + 3e^{-k_2 D}}, \quad (11)$$

которое при $D \geq 130$ кГр трансформируется в

$$N'' = N_0 \frac{3 + k_1 D}{2 - k_1 D}. \quad (12)$$

Поскольку согласно (10) $1/(2 - k_1 D) = n_1$, нетрудно показать, что $(3 + k_1 D)/(2 - k_1 D) = 5n_1 - 1$. Тогда

$$N'' = \frac{\alpha_0}{\varepsilon l} (5n_1 - 1) = \frac{n_1}{\varepsilon l} - N_0, \quad (13)$$

где $n_1/\varepsilon l = n_1'$ можно трактовать как концентрацию прекурсоров карбонильных групп n_1 (предположительно, кислорода), выраженную в моль·кг⁻¹.

Сопоставляя (11) и (13), получаем, что при $D \geq 130$ кГр процесс генерации СО-групп имеет первый порядок по n_1 , что и следовало ожидать с учетом данных рис. 2.

Представленные на рис. 3 зависимости радиационно-химических выходов от дозы получены: $G_1 = f(D)$ — дифференцированием уравнения (11), $G_2 = f(D)$ — дифференцированием уравнения (12), а $G_3 = (G_1 - G_2)$.

Тот факт, что $G \neq 0$ при $D = 0$, не должен, по-видимому, вызывать вопросов, поскольку при $D = 0$ само понятие «радиационно-химический выход» не имеет смысла, однако при любой сколь угодно малой поглощенной дозе (например, $100 \text{ эВ} \cdot \text{кг}^{-1} = 1.6 \cdot 10^{-17} \text{ Гр}$) значение G отлично от нуля по определению.

Зависимость $G_1 = f(D)$, как видно, может быть описана суперпозицией двух кривых. Одна из них (рис. 3, кривая G_2) демонстрирует монотонное возрастание радиационно-химического выхода во всем исследованном диапазоне поглощенных доз. В соот-

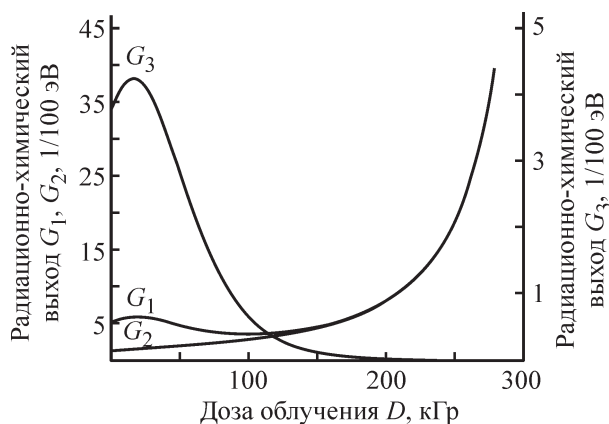


Рис. 3. Зависимость удельных энергозатрат на образование карбонильных групп от дозы облучения.

G_1 — суммарный радиационно-химический выход, G_2 и G_3 — радиационно-химические выходы образования СО-групп по цепному и нецепному механизмам соответственно.

ветствии с полученными данными удельные энергозатраты на образование СО-группы снижаются с ≈ 70 ($G = 1.4$ 1/100 эВ) при исчезающе малых дозах до 2.5 эВ ($G = 39.6$ 1/100 эВ) при $D \approx 280$ кГр. Это является прямым и неоспоримым доказательством корректности приводимых в литературе утверждений о существовании радикально-цепного механизма генерации продуктов окисления полиэтилена [реакции (1)–(9)].

Вторая составляющая зависимости $G_1 = f(D)$ имеет экстремум при $D \approx 20$ кГр и снижается практически до нуля при дальнейшем повышении дозы (рис. 3, кривая G_3). Характер ее изменения с дозой не может быть интерпретирован в терминах цепного механизма уже по формальным признакам: во-первых, максимальное значение $G_3 < 10$; во-вторых, основной тренд функции G_3 — монотонное снижение по мере возрастания поглощенной дозы.

Таким образом, есть веские основания считать, что в естественно состаренных пленках полиэтилена радиационно-стимулированная генерация карбонильных групп осуществляется по меньшей мере по двум механизмам.

Одна из возможных версий толкования нецепного механизма состоит в следующем.

В процессе естественного старения пленки окисление происходит, по-видимому, путем взаимодействия кислорода с образующейся под действием внешних факторов трансвиниленовой ненасыщенностью, например, по гидроперекисному механизму присоединения.

Известно, что внутрицепные двойные связи одинаково эффективно образуются как в аморфной, так и в кристаллической фазах полиэтилена. Однако проникновение кислорода в кристаллиты затруднено. Как следствие локализованные в кристаллитах трансвиниленовые группы имеют низкую вероятность участвовать в процессах окисления и могут длительное время существовать в «замороженном» состоянии. Доля таких «замороженных» прекурсоров карбонильных групп, очевидно, тем больше, чем выше степень кристалличности полиэтилена. В поле высокоэнергетического излучения происходит аморфизация пленки, облегчается миграция кислорода и возникает возможность его взаимодействия с «замороженной» ненасыщенностью. Этот процесс способен вносить дополнительный вклад в радиационно-стимулированную генерацию продуктов окисления. При этом скорость образования дополнительных СО-групп должна уменьшаться по мере истощения «замороженных» двойных связей. И то, и другое (по крайней мере качественно) согласуется с результатами анализа

дозовых зависимостей радиационно-химического выхода (рис. 3).

Полученные данные не могут рассматриваться в качестве прямого экспериментального доказательства механизма аккумуляции в кристаллитах трансвиниленовой ненасыщенности при хранении пленок и ее трансформации в продукты окисления при облучении. Однако обсуждаемая модель базируется на общепринятых представлениях о радиоллизе полимеров, не содержит в себе неразрешимых внутренних противоречий и позволяет разумно объяснить совокупность результатов исследования.

Выводы

В радиационных полях состаренные пленки полиэтилена обладают более высокой склонностью к окислению, чем модельные свежеприготовленные образцы. Поэтому использование изделий на их основе (дозиметров, трековых мембран, металлополимерных нанокмпозитов, химических сенсоров и др.) в условиях воздействия высокоэнергетического излучения крайне нежелательно.

Самопроизвольное окисление пленок полиэтилена при их длительном хранении в амбиентных условиях, предположительно, осуществляется за счет взаимодействия атмосферного кислорода с образующейся под влиянием внешних факторов трансвиниленовой ненасыщенностью. В отсутствие таких сильных промоторов окисления, как ультрафиолет, ионизирующее излучение и повышенная температура, концентрация возникающих при этом гидроксильных групп, по-видимому, не может превышать $\approx 2 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹.

При воздействии на пленки ионизирующего излучения эффективность окисления возрастает на порядки. Так, за ≈ 10 сут облучения ($D = 273.6$ кГр, $P_d = 0.32$ Гр·с⁻¹) образуется ≈ 0.25 моль·кг⁻¹ СО-групп, что в 12.5 раза превышает концентрацию СО-групп ($\approx 2 \cdot 10^{-2}$ моль·кг⁻¹), созданных в процессе естественного старения пленок за период не менее 3 лет (≈ 1100 сут).

Кинетика радиационно-стимулированного окисления состаренных пленок (в отличие от свежеприготовленных) имеет характер самоускоряющегося процесса. Полученные значения радиационного выхода СО-групп, несомненно, свидетельствуют о том, что этот эффект связан с цепным механизмом генерации продуктов окисления. Кроме того, при аморфизации пленок под воздействием радиации кислород может взаимодействовать с трансвиниленовыми группа-

ми, исходно локализованными в кристаллитах. Этот процесс вносит заметный вклад в образование карбонильных групп при относительно небольших (до ≈ 130 кГр) дозовых нагрузках.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Акатов Андрей Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1453-5837>

Нечаев Александр Федорович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5408-8149>

Список литературы

- [1] Dalinkevich A. A., Piskarev I. M., Shlyapnikov Yu. A. On the mechanism of initiation in the radiation-induced oxidation of polyethylene // Polym. Degrad. Stab. 1993. V. 40. P. 117–119. DOI: 10.1016/0141-3910(93)90200-3.
- [2] Kacarevic-Popovic Z., Kostovski Z., Novacovic L., Miljevic N., Secerov B. Influence of the irradiation conditions on the effect of radiation on polyethylene // J. Serb. Chem. Soc. 2004. V. 69. N 12. P. 1029–1041. DOI: 10.2298/JSC0412029K
- [3] Bracco P., Costa L., Luda M.P., Billingham N. A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 155 P. 67–83. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.011
- [4] Adams J. H. Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation // J. Polym. Sci.: Part A-1. 1970. V. 8. P. 1077–1090. DOI: 10.1002/pol.1970.150080505
- [5] Акатов А. А., Нечаев А. Ф. Исследование влияния нанопленки диоксида титана на кинетику радиационного окисления подложки из полиэтилена методом инфракрасной спектrophотометрии // Изв. Санкт-Петербург. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). 2017. № 39 (65). С. 7–10. DOI: 10.15217/issn1998984-9.2017.39.7
- [6] Kiryushkin S. G., Shlyapnikov Yu. A. Diffusion-controlled polymer oxidation // Polym. Degrad. Stab. 1989. V. 23. P. 185–192. DOI: 10.1016/0141-3910(89)90087-6
- [7] Gillen K. T., Lough R. L. Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation // Polymer. 1992. V. 33. N 20. P. 4358–4365. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90280-A