

УДК 541.(15+64):542.943:539.3

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН И КОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ

© 2024 г. А. А. Далинкевич^{1,3,*}, И. М. Пискарев², Л. В. Фомин³, Т. А. Ненашева^{1,**}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

²НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

³НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* E-mail: dalinkevich@yandex.ru

** E-mail: tnenasheva@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 02.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Представлены результаты изучения кинетики снижения прочности полиамидных волокон из полиамида ПА-6 (поли-ε-капролактама) при облучении на воздухе рентгеновским излучением в интервале мощностей поглощенной дозы 0,16–10 Гр/с. Показано, что снижение прочности облученных полиамидных волокон происходит до некоторого предельного значения, зависящего от мощности дозы и может быть описано закономерностями кинетики обратимой реакции псевдопервого порядка. Рассмотрена структурно-кинетическая модель радиационно-окислительного старения волокон, в которой учитывается противоположное влияние деструкции и сшивания проходных макромолекул на прочность ориентированного полимера (волокна) и особенности структуры ориентированного полимера. Модель хорошо согласуется с экспериментом и позволяет описать изменение прочности ориентированного полимера (волокон) и однонаправленного композита (микропластика) на их основе при одновременном протекании процессов радиационно-окислительной деструкции и сшивания цепей.

Ключевые слова: полиамидное волокно, композит, микропластик, радиационное окисление и сшивание, прочность

DOI: 10.31857/S0023119324040103 EDN: TPMKND

ВВЕДЕНИЕ

Радиационно-химические превращения ориентированных полимеров представлены в литературе работами, посвященными в основном радиолитическому разложению полиолефинов [1–6].

Это связано с практическим значением процессов радиационного модифицирования (сшивания) этих полимеров и различных композиций на их основе [7–9]. Радиационно-химические превращения полимеров не полиолефиновой природы изучены в меньшей степени [10–12]. Существенно меньше изучена кинетика изменения свойств ориентированных полимеров не полиолефинового ряда в процессе их радиолитического разложения.

Выяснение кинетических закономерностей изменения прочности ориентированного полиамида ПА-6 (волокон из поли-ε-капроамида) и однонаправленного композита на основе этих волокон при их окислительном радиолитическом разложении и составило цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы промышленно выпускаемых нитей (пучок моноволокон), полученных методом экструзии с последующей термовытяжкой (ориентацией) из полиамида ПА-6. 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 мин), составляли ≈ 60% и 228 ± 0.5°C.

Облучение нитей проводили на воздухе тормозным рентгеновским излучением с энергией в максимуме спектра 45–70 кэВ. Мощность поглощенной дозы P варьировали в интервале $P = 0.16–10$ Гр/с, облучение проводили при комнатной (22 ± 2°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 110 мм

и была одинакова для всех образцов. Диаметр слабоборасходящегося пучка рентгеновского излучения при его падении на поверхность образца составлял ≈ 55 мм, поэтому радиационному воздействию подвергалась только срединная часть образца. Такой подход способствовал повышению надежности последующих механических испытаний, поскольку при этом в зажимы разрывной машины помещались крайние, минимально облученные, т.е. минимально поврежденные части образца длиной 25 мм. Эти концевые части образцов перед механическими испытаниями были дополнительно упрочнены (во избежание травмирования металлическими зажимами) путем заклеивания между двумя полосками плотной бумаги. В результате перечисленных мер подготовки образцов их разрушение при механических испытаниях происходило в облученной (состаренной) части. Подробнее подготовка образцов к физико-механическим испытаниям описана в работе [2]. Прочность при растяжении рассчитывали как среднее значение по результатам испытаний не менее чем 10 образцов. Прочность при растяжении исходных нитей составляла 680 ± 12 МПа при надежности 95%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Важнейшими структурными характеристиками ориентированного аморфно-кристаллического полимера (волокна и пленки), определяющими его механические свойства, являются концентрация (доля) способных держать нагрузку внутри- и межфибриллярных выпрямленных проходных [2, 3, 13–18] цепей (т.е. цепей, проходящих через два или более кристаллита).

В настоящее время надежно установлено [2, 3, 13–18], что при одноосном растяжении прочность σ ориентированного аморфно-кристаллического полимера пропорциональна концентрации (доле) проходных цепей в аморфных прослойках микрофибрилл:

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

где α_N — коэффициент пропорциональности

Очевидно, что увеличение или уменьшение концентрации проходных цепей может приводить к соответствующему изменению прочности.

Для описания изменения прочности полиамидных волокон в ходе радиационно-окислительного старения примем с некоторыми изменениями и дополнениями структурно-кинетическую модель, рассмотренную ранее в работах [2, 3].

Основные положения этой структурно-кинетической модели заключаются в следующем:

1. В исходном полимере, т.е. при времени облучения (старения) $t = 0$ концентрация проходных цепей равна N_0 и, соответственно, прочность полимера

$$\sigma_0 \sim \alpha_N N_0.$$

2. В процессе радиационно-окислительного старения держащие нагрузку проходные цепи разрываются, соответственно, снижается и прочность полимера. В сильно окисленном (состаренном) полимере доля проходных цепей становится очень малой, т.е. $N \rightarrow 0$. Прочность полимера в таком состоянии равна некоторой малой, но в общем случае отличной от нуля величине σ_∞ . Эта “остаточная” прочность σ_∞ обусловлена, при отсутствии радиационного сшивания цепей, в основном межмолекулярным взаимодействием окисленных и деструктурированных фрагментов макромолекул в аморфной прослойке.

3. Согласно данной модели, прочность полимера снижается от начального (максимального) значения $\sigma_0 \sim \alpha_N N_0$ до некоторого “остаточного” (минимального) значения σ_∞ при $N \rightarrow 0$, т.е.:

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

и соответственно

$$\sigma - \sigma_\infty = \alpha_N N, \quad (3)$$

где N и σ — текущее значение концентрации (доли) проходных цепей и прочности полимера соответственно.

4. В модели принимается, что скорость расхода проходных цепей в ходе радиационно-окислительной деструкции пропорциональна их концентрации (доле):

$$\frac{dN}{dt} = -k_N N \quad (4)$$

и, следовательно,

$$N = N_0 \cdot \exp(-k_N t), \quad (5)$$

где k_N — константа, зависящая от механизма реакции разрыва цепей, и соответственно, от мощности дозы излучения [2, 3].

5. Исходя из рассмотренных соотношений (2)–(5), описывающих изменение количества держащих проходных цепей в аморфных прослойках, были получены [2] выражения для изменения прочности ориентированного облученного полимера в отсутствии сшивания:

$$\sigma - \sigma_\infty = (\sigma_0 - \sigma_\infty) \exp(-k_N t) \quad (6)$$

или после перехода от времени облучения к поглощенной дозе θ и логарифмирования (6) получаем:

$$\ln \left[\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \right] = -k_N \cdot t = -G_\sigma \theta, \quad (7)$$

где $G_\sigma = k_N P^{-1}$ – радиационный выход снижения прочности.

6. Если наряду с деструкцией макромолекул в какой-то мере протекает также и их сшивание [3], то образование сшивок будет приводить к возникновению некоторого (иногда существенного), количества новых, т.н. вторичных проходных цепей. Образование таких вторичных проходных цепей может отчасти компенсировать радиационно-иницированную деструкцию первичных проходных цепей, т.е. изначально имевшихся в ориентированном образце. В результате этой компенсации снижение прочности будет замедляться, а величина σ_∞ будет возрастать, как это показано на рис. 1 (кривые 3–5) для волокон ПА-6.

7. Противоположное влияние деструкции и сшивания макромолекул на прочность облученного ориентированного аморфно-кристаллического полимера (волокна) в модели [3] представляют как результат обратимой реакции первого порядка:



где N – текущая концентрация проходных цепей, N_d – концентрация фрагментов, образовавшихся при разрыве проходных цепей и способных при сшивке вновь дать вторичную держащую проходную цепь; k_d и k_c – эффективные константы процессов деструкции и сшивания полимерных цепей. Для упрощения задачи в работе [3] было принято, что вторичные и первичные проходные цепи эквивалентны по своему влиянию на прочность полимера.

Как видно из рис. 1 (кривые 1, 2), остаточная прочность σ_∞ (плато на кривых σ – доза) постоянна только при малой мощности дозы ($P \leq 0.3$ Гр/с) и составляет ≈ 20 – 22% от σ_0 . С дальнейшим увеличением мощности дозы излучения уровень плато $\sigma_\infty(P)$ повышается (рис. 1, кривые 3–5) и достигает $\approx 0.6\sigma_0$ при максимальном значении $P = 10$ Гр/с. Это указывает на увеличение роли сшивания фрагментов проходных цепей в уровне остаточной (квазиравновесной) прочности полимера.

Из рассмотренной выше структурно-кинетической модели, полученной при изучении радиационно-окислительного старения ориентированных полиолефинов (ПЭ [3, 19, 20] и ПП [2, 18]), следует,

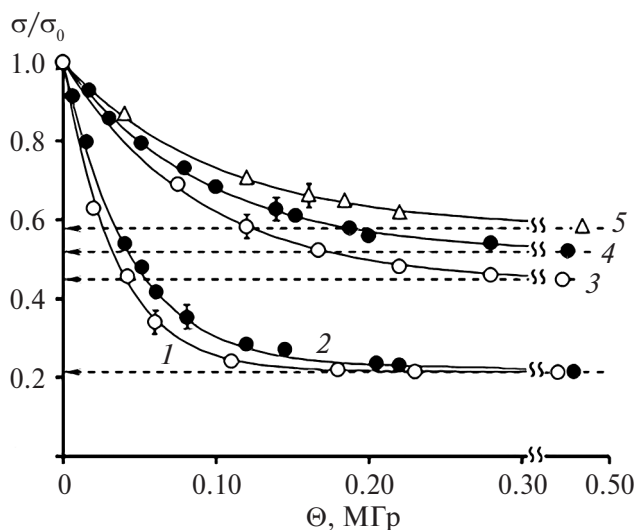


Рис. 1. Изменение относительной прочности при растяжении волокон ПА-6 в результате их радиационного окисления на воздухе при разной мощности дозы P рентгеновского излучения. $T = 295$ К. $P = 0.16$ (1); 0,33, (2); 2,0 (3); 5,0 (4); и 10,0 (5) Гр/с. Штриховыми линиями показаны значения отношения $\sigma_\infty(P)/\sigma_0$, характеризующего предельное снижение прочности нитей при заданном значении мощности дозы.

что снижение прочности полимера (волокон) будет описываться уравнениями (6) и (7). Учитывая существенное сходство в фибриллярной структуре полиолефиновых и полиамидных волокон, а также наличие четырех метиленовых групп в мономерном звене ПА-6, можно ожидать, что уравнения (6) и (7) окажутся пригодны и для описания радиационно-окислительного старения полиамидных волокон.

Действительно, как видно из рис. 2, изменение прочности полиамидных ПА-6 волокон с дозой излучения также, как и ранее полиолефиновых [2, 3], может быть с достаточной точностью описано линейной зависимостью в координатах уравнения (7). Из тангенса угла наклона прямых на рис. 2 находили значение G_σ для различных мощностей доз излучения (табл. 1).

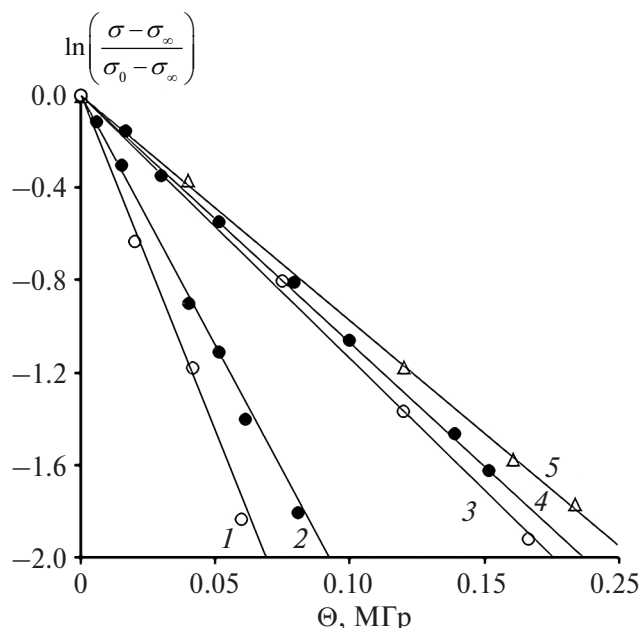
В соответствии со сделанным предположением об обратимой реакции первого порядка воспользуемся известными [19] формулами для описания кинетики этого процесса.

Так, для изменения концентрации (доли) проходных цепей в аморфных прослойках и, соответственно, для изменения прочности облученного полимера (с учетом (1) и (2)) получим простые выражения:

$$N - N_\infty = (N_0 - N_\infty) \exp(-k_{ef} t), \quad (9)$$

Таблица 1. Кинетические параметры снижения прочности полиамидных волокон ПА-6 при радиационно-окислительном старении

P , Гр/с	$\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$	G_{σ} , МГр ⁻¹	G_d , МГр ⁻¹	G_c , МГр ⁻¹	K
0.16	0.20	29.0	29.0	—	—
0.33	0.22	22.0	22.0	—	—
2.0	0.44	11.3	7.9	3.4	2.32
5.0	0.52	10.8	6.5	4.3	1.51
10.0	0.56	9.8	5.4	4.3	1.26

**Рис. 2.** Зависимость логарифма относительной прочности от поглощенной дозы при радиационном окислении волокон ПА-6. Значения σ_{∞} для каждой мощности дозы соответствуют данным рис. 1. Значения мощностей дозы те же, что и на рис. 1. $T = 295$ К.

$$\sigma - \sigma_{\infty} = (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \exp(-k_{ef}t), \quad (10)$$

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), квазиравновесное значение прочности $\sigma_{\infty} \approx \alpha N_{\infty}$; σ и σ_0 — текущее и начальное значение прочности волокон.

Следует отметить определенную степень условности использованных здесь и далее в статье определений “равновесная концентрация (доля) проходных цепей N_{∞} ” и “равновесное значение прочности $\sigma_{\infty}(P)$ ”. 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 квазиравновесного состояния, т.е. условного равновесия (в масштабе времени экспе-

римента). Более подробно этот аспект рассмотрен в работе [3].

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

$$\ln \left[\frac{\sigma - \sigma_{\infty}}{\sigma_0 - \sigma_{\infty}} \right] = -k_{ef}t = -G_{\sigma}\theta = -(G_d + G_c)\theta, \quad (11)$$

где $G_{\sigma} = G_d + G_c$; G_d и G_c — радиационные выходы деструкции и сшивания полимерных 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 (11) $G_{\sigma} = G_d$ (табл. 1). Соответственно, при повышенных мощностях дозы ($P \geq 2$ Гр/с), когда отношение $\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$ возрастает с мощностью дозы, экспериментально определяемый из наклонов прямых на рис. 2 радиационный выход G_{σ} в терминах обратимой реакции равен сумме радиационных выходов деструкции G_d и сшивания G_c :

$$G_{\sigma} = G_d + G_c \quad (\text{при } P \geq 2 \text{ Гр/с}). \quad (12)$$

С учетом известных закономерностей обратимой реакции первого порядка [3, 19] и соотношений (1), (2) и (6) в работе [3] были получены следующие выражения для равновесной концентрации (доли) проходных цепей $N_{\infty}(P)$ и, соответственно, для равновесной прочности полимера $\sigma_{\infty}(P)$:

$$N_{\infty}(P) = \frac{1}{1 + K} N_0, \quad (13)$$

$$\sigma_{\infty}(P) - \sigma_{\infty}(\min) = \frac{1}{1 + K} \cdot (\sigma_0 - \sigma_{\infty}(\min)), \quad (14)$$

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 (в интервале $P \geq 2$ Гр/с), когда происходит сшивание, т.е. более высокие плато на кривых прочность—доза (рис. 1, кривые 3–5), $K = G_d/G_c$ константа условного равновесия.

Выражая из (14) константу K в явном виде:

$$K = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\infty}(\min)}{\sigma_{\infty}(P) - \sigma_{\infty}(\min)} - 1 \quad (15)$$

и используя полученные в эксперименте значения σ_0 , $\sigma_{\infty}(P)$ и $\sigma_{\infty}(\min)$ в соответствии с (15), были рассчитаны значения K для различных мощностей доз (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 соотношению (16) для обратимой реакции [19]:

$$G_c = \frac{G_d + G_c}{1 + K} = \frac{G_{\sigma}}{1 + K} \quad (16)$$

было найдено отдельно значение G_c и далее, с учетом выражения (12), значение G_d (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что для ориентированного полиамида в изученном интервале мощностей поглощенных доз $G_d > G_c$, что является характерным для различных ориентированных полимеров [1–5].

Радиационный выход G_d снижения прочности полимера вследствие деструкции проходных макромолекул уменьшается с ростом мощности дозы (табл. 1). Это указывает на уменьшение вклада окислительной деструкции в снижение прочности (вследствие уменьшения длины кинетических цепей окисления [2, 3]) и на преобладание деструкции проходных макромолекул ориентированного ПА-6 в первичных радиационно-химических реакциях.

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 при $P = 5$ и 10 Гр/с может косвенно указывать на почти полное устранение влияния O_2 на образование вторичных проходных цепей [3].

Снижение константы условного равновесия деструкция–сшивание $K = G_d/G_c$ (табл. 1) с ростом мощности дозы обусловлено одновременным уменьшением 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 значение, при котором равны радиационные выходы (соответственно и скорости) процессов деструкции проходных цепей и сшивания их фрагментов, с образованием вторичных проходных цепей [3]. Принимая в выражении (12) предельное значение $K = 1$, можно оценить значения $\sigma_{\infty}(P)$ для ориентированного полиамида, которое составило $\approx 0.6\sigma_0$, что до-

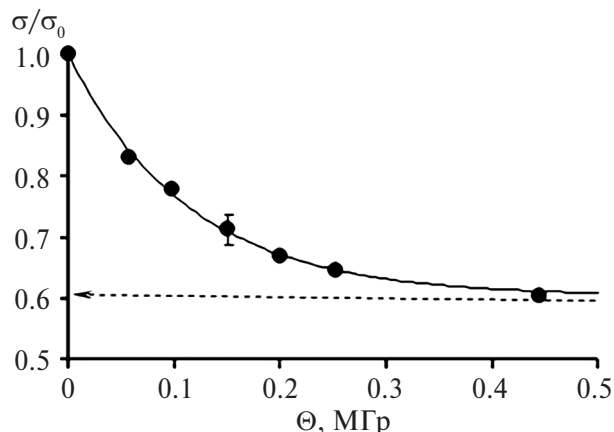


Рис. 3. Кинетика снижения прочности микропластика (на основе армирующей нити ПА6 и полиуретанового связующего) при облучении на воздухе. Штриховыми линиями показано значения отношения $\sigma_{\infty}(P)/\sigma_0$. Рентгеновское излучение, $P = 2$ Гр/с, 295 К.

вольно близко к максимальному значению, достигнутому в эксперименте $\approx 0.56\sigma_0$.

Результаты, полученные при радиационном окислении нитей (пучков волокон), могут быть распространены и на волокнистые композитные материалы.

При радиационном и радиационно-окислительном старении микропластика (модельного однонаправленного композита) деструкционные и другие процессы протекают одновременно в матрице, волокне и на границе раздела — в межфазном адгезионном слое. Очевидно, что наиболее существенные изменения прочности при растяжении композита в результате облучения определяются в основном процессами радиационного старения (повреждения) армирующих волокон, так как их прочность существенно превышает прочность матрицы. Предельное значение прочности микропластика σ_{∞} при этом будет зависеть от соотношения радиационной стойкости матрицы и волокон.

Как видно из рис. 3 и 4, снижение прочности при облучении микропластика на основе волокон ПА-6 и полиуретанового связующего может быть хорошо описано уравнением (7).

Радиационный выход снижения прочности микропластика составил $G_{\sigma} = 8,8$ МГр⁻¹, что несколько меньше радиационного выхода снижения прочности “чистых” волокон $G_{\sigma} \approx 11$ МГр⁻¹ при той же мощности дозы $P = 2$ Гр/с (табл. 1). Эти различия связываются с затрудненным доступом кислорода к волокну через слой связующего, и в этом случае радиационное старение волокна в микропластике происходит при пониженной концентрации кислорода. Вследствие этого вклад окислительной деструкции

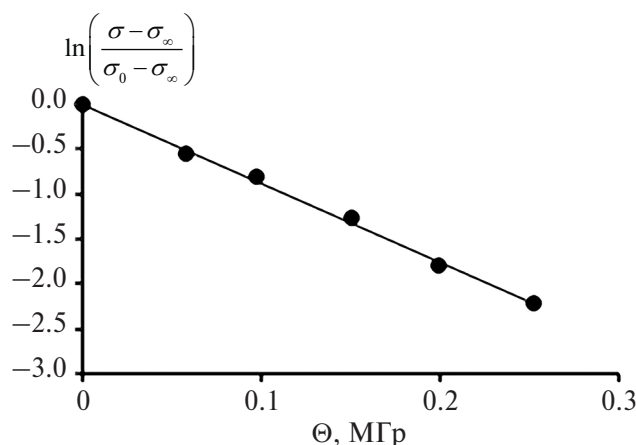


Рис. 4. Зависимость логарифма относительной прочности от поглощенной дозы при радиационно-окислительном микропластика на основе волокон ПА-6. $P = 2 \text{ Гр/с}$, $T = 295 \text{ К}$.

в изменение прочности будет уменьшаться, а вклад сшивания макромолекул увеличиваться. Это и приводит к увеличению σ_{∞}/σ_0 облученного композита (рис. 3) по сравнению со значением σ_{∞}/σ_0 исходных армирующих волокон ПА-6 (рис. 1), облученных на воздухе при той же мощности дозы.

Таким образом, рассмотренная структурно-кинетическая модель учитывает особенности фибриллярного строения ориентированного аморфно-кристаллического полимера и противоположное влияние радиационной деструкции и сшивания полимерных цепей в аморфных областях микрофибрилл на изменение прочности волокна. Модель согласуется с экспериментом и позволяет описать кинетику изменения прочности при радиационно-окислительном старении полиамидного волокна и композита на его основе.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке госбюджетного финансирования в НИИ механики МГУ, номер ЦИТИС АААА-А19-119012990120-9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сирота А.Г., Верховец А.П., Утевский Л.Е. // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. № 9. С. 661–664.
2. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Фомин Л.В., Ненашева Т.А. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 3. С. 211–217.
3. Dalinkevich A.A., Piskarev I.M., Fominc L.V., Nenasheva T.A. // High Energy Chemistry. 2024. V. 58. № 1. P. 120–126.
4. 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.
5. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 1991. Т. 33 А. № 9. С. 687–693.
6. Kostoski D., Stojanovic Z. // Polym. Degr. Stab. 1995. V. 47. P. 353–356.
7. Доул М. Радиационная химия макромолекул / Пер. с англ. под ред. Финкеля Э.Э. М.: Атомиздат, 1978. С. 259–317.
8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 181–186.
8. Финкель Э.Э., Карпов В.Л., Берлянт С.М. Технология радиационного модифицирования полиолефинов. М.: Энергоатомиздат, 1983. 45 с.
9. Шершнева И.Н. Дисс. канд. тех. наук. Черноголовка, ИПХФ. 2022.
10. Ольхов Ю.А., Алляров С.Р., Никольский В.Г., Асамов М.К. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 2. С. 123–128.
11. Квачадзе Н.Г., Горшкова И.А., Томашевский Э.Е. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38 А. № 8. С. 1314–1319.
12. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 55 с.
13. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.
14. Регель В.Г., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 273–364.
15. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. С. 86–160.
16. Далинкевич А.А., Дробышев В.И., Пискарев И.М. // Высокомолек. соед. 1995. Серия А. Т. 37. № 11. С. 1868–1873.
17. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1993. Серия А. Т. 35. № 7. С. 830–837.
18. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1997. Серия А. Т. 39. № 2. С. 222–230.
19. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. С. 143–147.

KINETICS OF RADIATION-OXIDATIVE AGING OF POLYAMIDE FIBERS AND COMPOSITES BASED ON THEM

A. A. Dalinkevich^{a, c, *}, I. M. Piskarev^b, L. V. Fomin^c, T. A. Nenasheva^{a, **}

^a*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Research Institute of Nuclear Physics. D.V. Skobeltsyn, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

^c*Research Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

* E-mail dalinkevich@yandex.ru

** E-mail tnenasheva@inbox.ru

Kinetics of the decrease in the strength of polyamide PA-6 (poly-ε-caprolactam) fibers by X-ray irradiation in air at absorbed dose rates ranging within 0.16–10 Gy/s has been studied. It has been shown that strength of irradiated polyamide PA-6 fibers decreases to a certain limiting value depending on the dose rate and can be described by 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 effects of destruction and crosslinking of tie macromolecules on the strength of the oriented polymer (fiber), and structural features of the oriented polymer. The model agrees well with experiment and allows us to describe the change in the strength of an oriented polymer (fibers PA-6) and a unidirectional composite (impregnated strands) based on them during the simultaneous occurrence of processes of radiation–oxidative degradation and crosslinking of macromolecular chains.

Keywords: polyamide fiber, poly-ε-caprolactam, composite, impregnated strands, radiation oxidation and crosslinking, strength

REFERENCES

1. Sirota, A.G., Verkhovets, A.P., and Utevsii, L.E., *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 1976, vol. 18, no. 9, p. 661.
2. Dalinkevich, A.A., Piskarev, I.M., Fomin, L.V., and Nenasheva, T.A., *High Energy Chem.*, 2023, vol. 55, no. 3, p. 253.
3. Dalinkevich, A.A., Piskarev, I.M., Fomin, L.V., and Nenasheva, T.A., *High Energy Chem.*, 2024, vol. 58, no. 1, p. 120.
4. Zubov, Yu.A., Tikhomirov, V.S., Chvalun, S.N., Turetskii, A.A., and Bakeev, N.F., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1990, vol. 32, no. 6, p. 1202.
5. Zubov, Yu.A., Selikhova, V.I., Tikhomirov, V.S., and Bakeev, N.F., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1991, vol. 33, no. 9, p. 687.
6. Kostoski, D. and Stojanovic, Z., *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, vol. 47, p. 353.
7. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Dole, M., Ed., New York: Academic, 1972.
8. Pikaev, A.K., *Sovremennaya radiatsionnaya khimiya: Tverdoe telo i polimery: Prikladnye aspekty (Modern Radiation Chemistry: Solids and Polymers: Applied Aspects)*. Moscow: Nauka, 1987, pp. 181–186; Finkel', E.E., Karpov, V.L., and Berlyant, S.M., *Tekhnologiya radiatsionnogo modifikirovaniya poliolefinov (Technology of Radiation Modification of Polyolefins)*, Moscow: Energoatomizdat, 1983.
9. Shershneva, I.N., *Cand. Sci. (Eng.) Dissertation*, Chernogolovka: Inst. for Problems of Chemical Physics, 2022.
10. Olkhov, Yu.A., Allayarov, S.R., Nikolskii, V.G., and Asamov, M.K., *High Energy Chem.*, 2018, vol. 52, no. 2, p. 138.
11. Kvachadze, N.G., Gorshkova, I.A., and Tomashevskii, E.E., *Polym. Sci., Ser. A*, 1996, vol. 38, no. 8, p. 849.
12. Milinchuk, V.K., Klinshpont, E.R., and Pshezhetskii, S.Ya., *Makroradikals (Macroradicals)*, Moscow: Khimiya, 1980.
13. Perepelkin, K.E., *Struktura i svoistva volokon (Fiber Structure and Properties)*, Moscow: Khimiya, 1985.
14. Regel', V.G., Slutsker, A.I., and Tomashevskii, E.E., *Kineticheskaya priroda prochnosti tverdykh tel (Kinetic Nature of Strength of Solids)*, Moscow: Nauka, 1972, pp. 273–364.
15. Marikhin, V.A. and Myasnikova, L.P., *Nadmolekulyarnaya struktura polimerov (Supramolecular Structure of Polymers)*, Leningrad: Khimiya, 1977, pp. 86–160.
16. Dalinkevich, A.A., Drobyshchev, V.I., and Piskarev, I.M., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1995, vol. 37, no. 11, p. 1868.
17. Dalinkevich, A.A., Piskarev, I.M., and Shlyapnikov, Yu.A., *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 1993, vol. 35, no. 7, p. 830.
18. Dalinkevich, A.A., Piskarev, I.M., and Shlyapnikov, Yu.A., *Polym. Sci., Ser. A*, 1997, vol. 39, no. 2, p. 140.
19. Emanuel, N.M. and Knorre, D.G., *Kurs khimicheskoi kinetiki (The Course of Chemical Kinetics)*, Moscow: Vysshaya Shkola, 1984, pp. 143–147.