

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРАХ

III. НЕОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В РЕЗУЛЬТАТЕ ДЕЙСТВИЯ НА ПОЛИМЕР ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60}

Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов

В соответствии со структурно-химическими изменениями, вызванными радиолизом при облучении [1—8], изменяется весь комплекс свойств полимера. Изменения удельного веса [3], а также коэффициента теплового расширения [9] полимера в результате облучения, т. е. свойств, которые дают возможность оценивать плотность упаковки молекул полимера, позволяют высказать предположение об изменении газопроницаемости полимеров.

В литературе имеется мало работ, посвященных исследованию диффузии газов [10—13], паров [10, 13] и органических жидкостей [14] в облученных полимерах. Все опубликованные зарубежные работы посвящены исследованию диффузии веществ в полиэтилене, получившем сравнительно небольшие интегральные дозы. Кроме того, в этих работах [10, 13, 14] не установлен характер изменения скорости диффузии в зависимости от интегральной дозы.

Исследованиями [10, 13, 14] обнаружено снижение значений констант проницаемости P и энергии активации проницаемости E_p полиэтилена по отношению к газам, парам и органическим жидкостям при дозах порядка 20—100 $M\text{рад}$. На основании этих данных Соболев с соавторами [13], Бент [14] и Роджерс с соавторами [10] пришли к выводу о влиянии энтропийного фактора на эффект снижения указанных величин.

В настоящем исследовании поставлена задача изучить диффузию баллонных газов (гелия и аргона) через кристаллические и аморфные полимеры (в виде пленок), подвергнутые действию γ -излучения при различных интегральных дозах (вплоть до разрушающих) с целью нахождения характера зависимости газопроницаемости полимеров от дозы. В настоящем исследовании не ставилось целью разграничить влияние на диффузию отдельно каждого из протекающих при радиолизе полимеров процессов структурирования, аморфизации или образования ненасыщенности. Полученные зависимости P , константы диффузии D и растворимости s от величины интегральной дозы являются результатом суммарного влияния всех указанных процессов. Эти зависимости в какой-то степени позволяют предсказать изменения газопроницаемости аналогичных полимеров, что может иметь практическое значение.

Пленки полиэтилена (0,4 мм), полиамида 54/10 (0,01 мм), метилолполиамида 2/10 (0,012 мм), СКС-30 (0,4 мм) и политетрафторэтилена (0,06 мм) предварительно облучали в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. в стеклянных ампулах при постоянной интенсивности γ -излучения 0,77 $M\text{рад}/\text{час}$. Источником γ -излучения служил Co^{60} активностью 20 кг-экв. радия [18].

Способы получения пленок, а также методика измерения констант проницаемости и диффузии на специальной установке подробно описаны [19].

1. Проникновение и диффузия газов

В результате действия излучения на полимеры процессы, протекающие одновременно: структурирование (в случае полиэтилена, полиамидов, СКС-30 и поливинилхлорида), аморфизация (полиэтилен, политетрафторэтилен), образование ненасыщенности (полиэтилен, СКС-30) и деструкция (политетрафторэтилен), вызывают изменения газопроницаемости полимеров в ту или иную сторону.

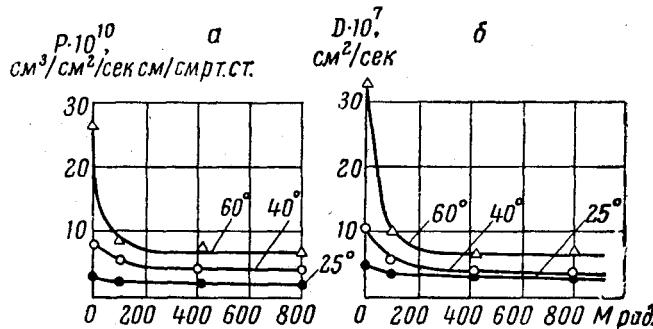


Рис. 1. Зависимость констант проницаемости (а) и диффузии (б) гелия через полиэтилен от дозы при различных температурах (25, 40 и 60°)

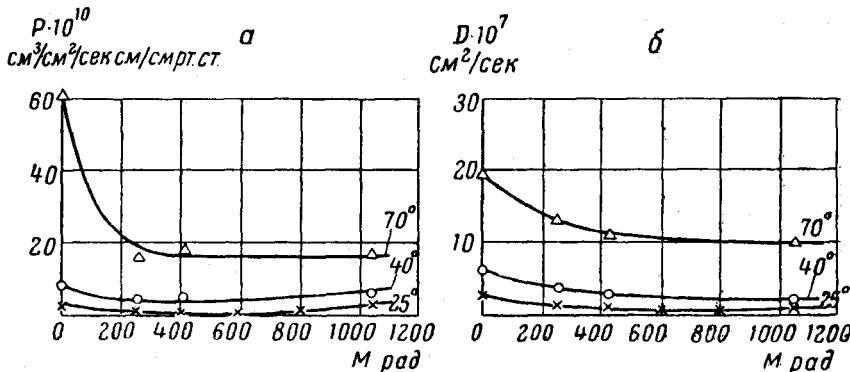


Рис. 2. Зависимость констант проницаемости (а) и диффузии (б) аргона через полиэтилен от дозы при различных температурах

а) П о л и э т и л е н. До дозы порядка 400 Мрад наблюдается сильное снижение константы P , а также коэффициентов D гелия и аргона с ростом интегральной дозы, что особенно заметно при повышенных температурах (рис. 1, а и б и 2, а и б). При 60° диффузия аргона снизилась в 5 раз, в то время как при 25° всего в 1,5 раза. Исследованиями проницаемости облученного полиэтилена по отношению к ряду неполярных жидкостей [4] были обнаружены аналогичные изменения значений P при повышенных температурах. По-видимому, эти изменения объясняются тем, что сплавление может ограничить приращение энтропии, которая обычно выигрывается при плавлении кристаллитов. Структурирование, препятствуя плавлению, приводит к ненормально высокой степени кристалличности при высоких температурах и соответственно низкому значению проницаемости полимера.

Можно предположить, что снижение диффузии гелия и аргона в полиэтилене с ростом интегральной дозы, по-видимому, зависит от преобладания влияния процесса структурирования, т. е. образования пространственной сетки над другими процессами. Исследованиями Баррера и Скир-

роу [22] было показано, что с образованием пространственной решетки в каучуках (в результате вулканизации серой) снижается диффузия газов. Действительно, для того, чтобы прошел единичный акт диффузии, например, атома гелия, последнему необходимо раздвинуть сегменты цепей полимера. Если же полимерные цепи будут связаны новыми химическими

Таблица 1

Значения констант проницаемости, а также диффузии и растворимости гелия и аргона в полиэтилене (толщина 0,4 мм) при 25° при различных дозах облучения

Доза, Мрад	Гелий			Аргон		
	$P \cdot 10^{10}$ см ³ /см ² /сек. ·см/см. рт. ст.	$D \cdot 10^7$ см ² /сек	$\sigma \cdot 10^8$ см ³ /см ² /см. рт. ст.	$P \cdot 10^{10}$ см ³ /см ² /сек. ·см/см. рт. ст.	$D \cdot 10^7$ см ² /сек	$\sigma \cdot 10^8$ см ³ /см ² /см. рт. ст.
0	2,6	4,9	0,53	2,40	2,40	1,00
100	2,0	3,5	0,57	—	—	—
270	—	—	—	1,80	1,60	1,12
420	2,6	3,2	0,80	1,40	1,30	1,08
600	—	—	—	1,15	1,10	1,04
800	2,5	3,1	0,80	0,51	1,30	0,40

связями, в результате чего снизится их подвижность, тогда соответственно упадет скорость диффузии гелия. Если же будет происходить диффузия газа с большим атомным диаметром, например аргона ($d = 2,68 \text{ \AA}$), то падение значения D будет гораздо более сильным, чем в случае гелия. Так, при 25° (табл. 1) при дозе 400 Мрад скорость диффузии аргона меньше первоначальной в 2 раза, в то время как гелия — 1,5 раза. Такое снижение диффузии газов наступает приблизительно при количестве поперечных связей, равном 10–12% (рис. 3)¹.

После дозы 400 Мрад падение значений D происходит значительно слабее².

Исследования зависимости содержания кристаллической фазы в облученных пленках полиэтилена толщиной 0,1 и 0,4 мм от дозы методом дифракции рентгеновских лучей³ показали, что только при дозе 10^3 Мрад наблюдается уменьшение высоты пика дифракции, характеризующего величину кристалличности полимера (рис. 4, а, б).

До дозы 10^3 Мрад снижение кристаллического содержания полиэтилена незначительно (в отличие от данных Чарльзби). Можно было бы ожидать возрастания диффузии газа через полиэтилен при дозах 1– $1,4 \cdot 10^3$ Мрад, благодаря некоторой аморфизации, чего, однако, не произошло. По-видимому, при дозах $> 10^3$ Мрад протекающий процесс структурирования оказывает более сильное влияние на диффузию газов, чем аморфизация.

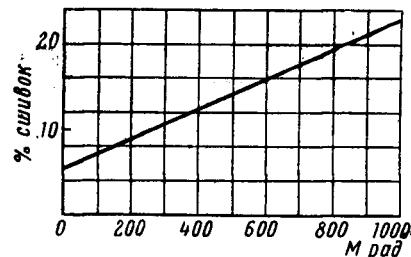


Рис. 3. Зависимость количества спицок [28] в полиэтилене от дозы

¹ Построена на основании данных Чарльзби [28].

² В полиэтилене сравнительно большой толщины (0,4 мм) в результате протекающего процесса структурирования появляется хрупкость пленок, которая препятствует измерению D при дозах > 800 Мрад.

³ Исследования кристаллического содержания облученных полимеров методом дифракции рентгеновских лучей проведены Б. И. Зверевым. Выражаем ему глубокую признательность.

б) Полиамиды. Диффузия аргона в полиамидах также снижается с ростом дозы поглощенной энергии (табл. 2). При сравнительно небольших дозах, 50—100 $Mrad$, коэффициенты диффузии, измеренные как

Таблица 2

Значения P , а также D и σ аргона (при 25 и 95°) в полиамидах, облученных различными интегральными дозами

Материал	Температура, °C	Доза, $Mrad$	$P \cdot 10^{10}$, $\text{см}^3/\text{см}^2/\text{сек. см/см. рт. ст.}$	$D \cdot 10^7$, $\text{см}^2/\text{сек}$	$\sigma \cdot 10^9$, $\text{см}^2/\text{см}^2/\text{см. рт. ст.}$
Полиамид 54/10	25	100	0,0200	0,073	0,29
		615	0,0022	0,016	0,14
		1000	0,0019	0,016	0,12
	95	10	0,40	0,25	1,60
		50	0,40	0,25	1,60
		100	0,35	0,23	1,55
		300	0,27	0,18	1,50
		500	0,21	0,12	1,48
		615	0,15	0,11	1,36
		800	0,07	0,07	1,00
		1300	0,012	0,140	0,70
Метилолполиамид 2/10	25	700	0,009	0,065	0,14
		1250	0,003	0,003	1,00
	95	50	0,59	0,26	2,3
		130	0,49	0,20	2,4
		350	0,44	0,18	2,5
		700	0,32	0,12	2,6
		1250	0,20	0,08	2,5

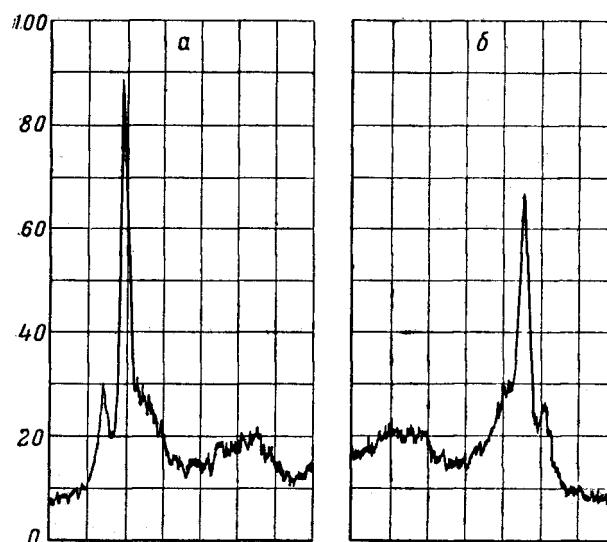


Рис. 4. Относительная высота пиков дифракции для полиэтилена: *a* — необлученного, *b* — облученного дозой $10^3 Mrad$

при 25°, так и при 95°, возрастают, причем в большей степени при комнатной температуре (в 2 раза) по сравнению с первоначальными данными.

Как видно из рис. 5, на котором представлена зависимость P , D и σ аргона в полиамиде и метилолполиамиде от дозы (при 95°) после доз 50—100 $Mrad$, наблюдается линейное снижение диффузии газа с ростом дозы.

На основании одинаковых значений энергии активации диффузии, а также близких значений теплоты и энтропии растворения аргона в полиамидах 54/10 и 2/10 можно было предполагать, что влияние облучения на полиамид и метилолполиамид будет в какой-то мере одинаковым. И,

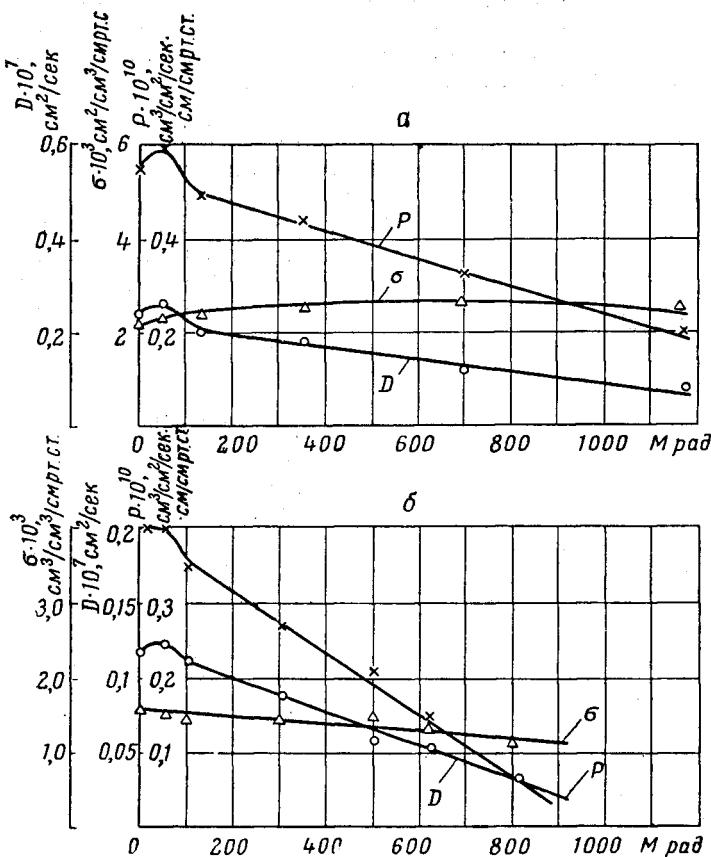


Рис. 5. Зависимость констант проницаемости, а также диффузии и растворимости аргона в метилолполиамиде 2/10 (а) и полиамиде 54/10 (б) от дозы при 95°

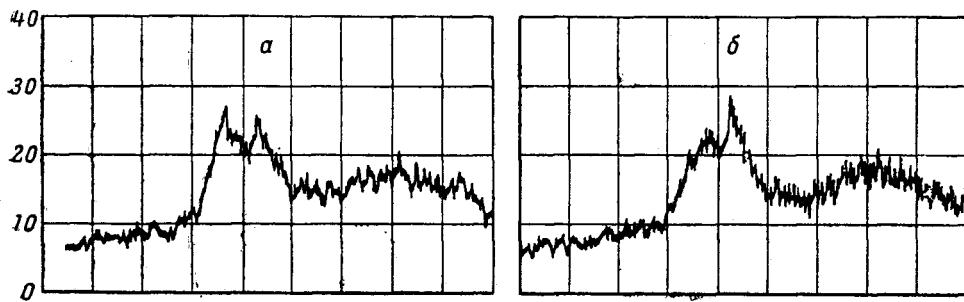


Рис. 6. Относительная высота пиков дифракции для полиамида (а) и метилолполиамида (б)

действительно, заметно сходство кривых зависимости P и D от дозы. Однако имеется и некоторое различие. Оно состоит в том, что снижение значений этих констант при одной и той же дозе различно; так, при дозе

800 Мрад величина D для полиамида упала в 3,4 раза, метилолполиамида — в 2 раза, т. е. в полиамиде снижение значения идет с большей скоростью.

Поскольку известно, что полиамиды структурируются при радиолизе [24] и процесс структурирования способствует снижению значений газопроницаемости, можно предположить, что наличие в метилолполиамиде групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ в какой-то степени препятствует процессу образования новых химических связей, что приводит к более медленному падению диффузии с дозой.

Существенного различия в кристалличности полиамида и метилолполиамида исследованиями методом дифракции рентгеновских лучей не было замечено (рис. 6); величина кристалличности полимеров 54/10 и 2/10 очень мала. Это обстоятельство не дает оснований предполагать, что большая скорость структурирования в полиамиде обусловлена большим содержанием аморфной составляющей.

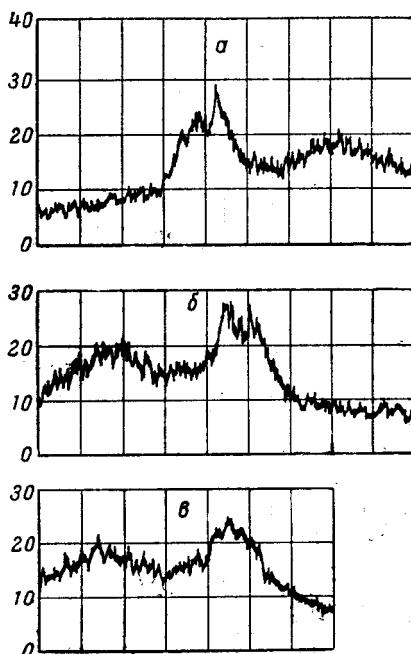


Рис. 7. Зависимость относительной высоты пиков дифракции от интегральной дозы, полученной метилолполиамидными пленками: *a* — необлученная, *б* — доза 130 Мрад, *в* — доза 10^3 Мрад.

На рис. 7 представлены относительные величины пиков дифракции при различных интегральных дозах, полученных метилолполиамидными пленками. При дозах $>10^3$ Мрад исчезает слабо выраженный пик и остается только горб, характеризующий аморфную составляющую.

Влияние некоторой аморфизации полимеров (рис. 7), а также других процессов (деструкции, образования ненасыщенности) на диффузию газов, вероятно, незначительно по сравнению с влиянием, оказываемым структурированием. Можно предположить, что именно поэтому наблюдается линейное снижение величины D с ростом дозы, обусловленное пропорциональным ей возрастанием количества сшивок. К сожалению, для полимеров этих марок не имеется данных о радиационно-химическом выходе поперечных связей.

в) Политетрафторэтилен. Проницаемость политетрафторэтилена по отношению к гелию и аргону (при 25°) резко возрастает при сравнительно малых дозах — 2 Мрад (рис. 8). При возрастании количества энергии, поглощенной пленкой, до 8 Мрад, скорость увеличения диффузии газов снижается, однако при этой дозе скорость диффузии

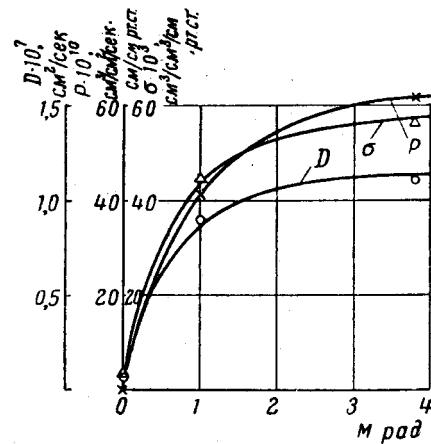


Рис. 8. Зависимость констант проницаемости (P), а также диффузии (D) и растворимости (S) аргона в политетрафторэтилене от дозы

аргона превышает исходную в 27 раз. Такое возрастание не может объясняться только аморфизацией политетрафорэтилена [5]. Здесь, видимо, идут процессы, приводящие к образованию микротрещин, которые дефектоскопом (по электрическому разряду) не обнаруживаются, но способствуют колоссальному увеличению проницаемости политетрафорэтилена. Одним из таких процессов может быть разрыв связей между молекулами, причем настолько значительный, что оказывает существенное воздействие на диффузию, так как известно, что изменения молекулярного веса полимеров в пределах от 10 до 100 тыс. не влияют на величину их газопроницаемости [21].

Установленное Нисиока [8] с соавторами возрастание плотности политетрафорэтилена в интервале доз от 10^3 до 10^7 рентген может происходить в результате некоторого упорядочения коротких цепей, образовавшихся в аморфных участках в процессе радиолиза. Можно предположить, что при их упорядочении могут возникнуть внутримолекулярные напряжения, которые приведут к микродефектности пленки, несмотря на общее увеличение ее плотности.

г) СКС-30 и поливинилхлорид, в отличие от предыдущих полимеров, являются аморфными материалами. Процесс структурирования в этих полимерах идет сравнительно интенсивно; уже при сравнительно небольшой дозе (100 Мрад) наблюдается сильное снижение диффузии газов в СКС-30, — в 2 раза, от $6,15$ до $3,9 \cdot 10^7$ см²/сек.

Процесс структурирования в СКС-30 идет столь интенсивно, что при дозе поглощенной энергии 300 Мрад измерить коэффициент диффузии гелия и аргона не удалось ввиду появления хрупкости пленки при этой дозе.

В СКС-30 процесс спшивания цепей и образования двойных связей приводит к выделению незначительного количества газообразных продуктов, основную массу которых составляет водород ($G = 0,08$) [25].

В случае поливинилхлорида наблюдается выделение хлористого водорода ($G = 0,3$) в результате процессов межмолекулярного отщепления, внутримолекулярного отщепления с образованием двойной связи, а также в результате взаимодействия между радикалом и двойной связью [26]. Образование двойных связей, вероятно, способствует росту растворимости газов и, соответственно, проницаемости полимера. Так, при дозе 250 Мрад проницаемость поливинилхлорида возросла в 4 раза (от 2 до $8 \cdot 10^{10}$ см³/см²/сек · см/см рт. ст.), а растворимость гелия — в 3 раза по сравнению с первоначальными значениями (от $1,34$ — $4 \cdot 10^3$ см³/см³/см рт. ст.). Можно также предположить, что в результате выделения HCl возникают напряжения в цепях полимера, приводящие к увеличению микродефектности и соответственно значения D .

2. Растворимость газов

Растворимость гелия в полиэтилене с ростом дозы несколько возрастает (табл. 3). Тепловой эффект растворения гелия невелик и с увеличением дозы снижается (табл. 4).

Растворимость аргона в полиэтилене значительно выше растворимости гелия; это обусловлено более высокой растворимостью в полиэтилене газа с большим атомным диаметром, что уже отмечалось [22]. Вероятно, этим же влиянием размера атомного диаметра могут объясняться более сильные изменения растворимости аргона в полиэтилене с ростом интегральной дозы. При 25° наблюдается очень незначительное снижение σ до дозы 800 Мрад; при 40° растворимость падает несколько сильнее до дозы 400 — 600 Мрад, а при 70° наблюдается очень сильное снижение растворимости в интервале от 0 до 200 Мрад.

Снижение величины σ аргона, по-видимому, связано с протеканием процесса структурирования. Возникающие поперечные связи между мо-

лекулами мешают молекулярным цепям проявлять свою гибкость. Действительно, чем меньше конфигураций может быть осуществлено системой газ — полимер, тем меньше вероятность обмена местами между молекулами газа и полимера, т. е. будет падать энтропия растворения (табл. 4), а следовательно, и растворимость газа в полимере.

Таблица 3

Константы растворимости газов в полиэтилене

Доза, Mrad	Температу- ра, °C	Гелий		Аргон	
		$\sigma \cdot 10^8$ см ³ /см ³ /см рт. ст.		$\sigma \cdot 10^8$ см ³ /см ³ /см рт. ст.	
100	25	0,50		—	
	50	1,01		—	
	70	0,86		—	
270	25	—		1,12	
	50	—		1,40	
	70	—		1,27	
420	25	0,90		1,40	
	50	1,05		1,20	
	60	1,18		—	
	70	—		1,65	
600	25	—		1,04	
800	25	1,20		0,91	
	40	1,22		—	
	60	1,25		—	

Сильное увеличение растворимости газов в политетрафторэтилене (рис. 8) с ростом дозы вряд ли может быть обусловлено только аморфизацией полимера [5], так как в случае облученного аморфного полимера поливинилхlorида также наблюдается резкое возрастание величины растворимости газов по сравнению с первоначальным значением. По-видимому, нельзя не учитывать некоторого влияния образовавшихся (в результате радиолиза) сопряженных двойных связей в политетрафторэтилене и поливинилхlorиде на величину растворимости газов в этих полимерах.

В полиамидах не заметно какой-либо закономерности изменения растворимости в зависимости от величины дозы, полученной полимерами. По-видимому, количество возникших сшивок в полиамидах в интервале доз 0—1250 Mrad не оказывает влияния на растворимость аргона. Возможно, в полиамидах растворимость газа большего размера была бы более чувствительна к степени сшивания.

3. Температурная зависимость констант проницаемости, диффузии и растворимости

Зависимости логарифмов P , D и σ газов в облученных полимерах от обычной температуры линейна, аналогично зависимостям $\lg P$, $\lg D$ и $\lg \sigma$ от $1/T$ для случая диффузии газов в необлученных полимерах (в исследуемом интервале температур). На рис. 9, а, б, в и 10, а, б представлены указанные зависимости для систем гелий — полиэтилен и аргон — метилолполиамид.

Значения энергии активации проницаемости и диффузии, а также энталпии и энтропии растворения для исследованных систем сведены в табл. 4.

а) Энергии активации проницаемости, а также диффузии газов в полимерах. Энергии активации проницаемости E_p полиэтилена и диффузии E_D в случае гелия и арго-

Таблица 4

Значения энергий активации и D_0 , а также энталпии и энтропии растворения газов в полимерах при различных дозах облучения

Материал	Доза, Mrad	Гелий				Аргон				
		E_p , ккал/моль	E_D , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , кал/моль·град	E_p , ккал/моль	E_D , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	D_0 см ² /сек	ΔS , кал/моль·град
Полиэтилен	0	11,5	9,0	3,1	-45,1	17,0	12,0	5,6		+4,73
	100	8,2	6,1	2,7	-47,3	—	—	—	0,38	—
	270	—	—	—	—	9,8	7,9	2,5	0,52	-5,75
	420	6,1	4,4	2,3	-48,2	8,6	9,0	0,2	0,05	-43,0
	800	6,1	6,1	0,6	-24,0	—	—	—	—	—
Метилолполиамид	0	—	—	—	—	10,8	6,4	5,3	$5,3 \cdot 10^{-5}$	2,1
	700	—	—	—	—	14,5	6,4	9,0	$5,3 \cdot 10^{-5}$	12,4
	1250	—	—	—	—	23,2	10,8	13,0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	25,2
Полиамид	0	—	—	—	—	11,5	6,4	6,0	$8,1 \cdot 10^{-6}$	2,41
	615	—	—	—	—	13,8	6,3	8,1	$4,9 \cdot 10^{-7}$	11,2
Поливинилхлорид	0	2,0	2,7	-0,1	-41,7	—	3,5	—	$6,6 \cdot 10^{-7}$	—
	250	1,8	2,9	-0,5	-45,0	—	—	—	—	—

на снижаются с ростом дозы (табл. 4). Энергия активации диффузии падает не так сильно, как E_p . Для аргона, газа с большим атомным диаметром, снижение величины E_D происходит более интенсивно, чем для гелия (60% в случае аргона, 30% для гелия) при дозе 420 Мрад,

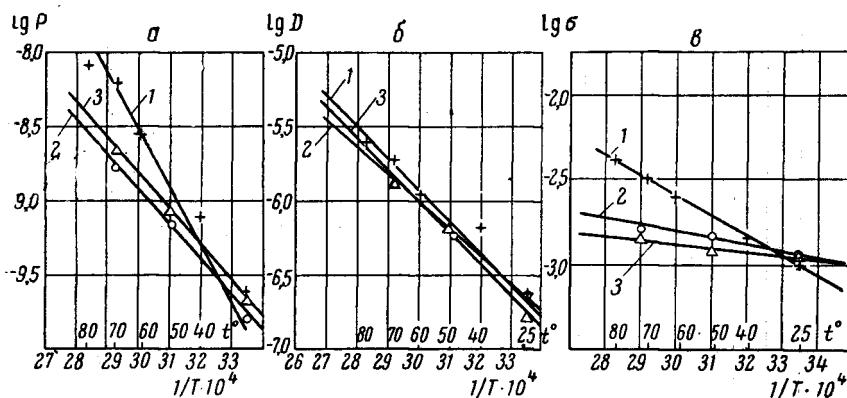


Рис. 9. Температурная зависимость констант проницаемости (а), а также диффузии (б) и растворимости (в) гелия в полиэтилене
1 — необлученном, 2 — доза 100 Мрад, 3 — доза 800 Мрад

причем изменения значений E_D происходит при сравнительно небольших дозах (до 200 Мрад); при дальнейшем увеличении дозы величина E_D остается неизменной. Можно было ожидать, что с ростом дозы величина энергии активации диффузии возрастет благодаря росту взаимодействия

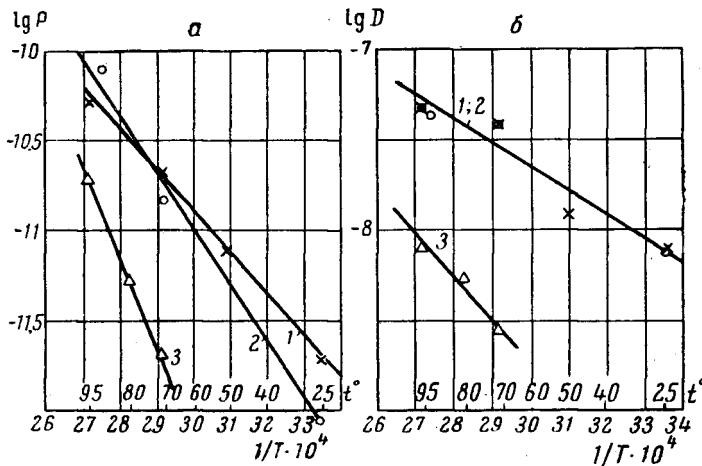


Рис. 10. Температурная зависимость констант проницаемости (а), а также диффузии (б) аргона в метилолполиамиде 2/10:
1 — необлученный, 2 — доза 600 Мрад, 3 — доза 1250 Мрад

между цепями (в результате сшивания). Однако этого не произошло. Наоборот, наблюдается снижение величины E_D , причем тем большее, чем крупнее атом дифундирующего газа. Поскольку снижение значения E_D наблюдается при сравнительно небольших дозах, когда величина аморфизации в результате сшивания полиэтилена невелика, нельзя объяснить эти изменения E_D ослаблением межмолекулярного взаимодействия.

Снижение величины E_p обусловлено в основном падением величины ΔH (табл. 4). Аналогичное снижение E_p с ростом интегральной дозы на

блудали Соболев с соавторами [13] и Бент [14] при исследовании проницаемости облученного полиэтилена по отношению к газам, парам и органическим жидкостям.

В полиамидах, напротив, с ростом интегральной дозы наблюдается возрастание значений E_p , E_D и D_0 (табл. 4).

В случае поливинилхлорида практически не наблюдается увеличение энергии активации диффузии гелия при дозе 250 $Mrad^1$.

С ростом дозы величина фактора D_0 в полиэтилене и полиамидах изменяется, причем в значительно большей степени, чем величина E_D . Если для метилолполиамида при дозе 10³ $Mrad$ E_D возросло примерно в два раза (от 6,0 до 11 ккал/моль), то D_0 увеличилось на два порядка по сравнению с первоначальным значением (табл. 4). В случае полиэтилена при дозе 10³ $Mrad$ снижение E_D с дозой составляет всего 30%, в то время как D_0 упало приблизительно в 160 раз.

По-видимому, предэкспоненциальный член температурной зависимости диффузии D_0 является очень чувствительным показателем необратимых изменений, происходящих в полимере при облучении.

Как видно из рис. 11, зависимость между $\lg D_0$ и E_D для диффузии газов через облученные полимеры линейна, подобно аналогичной зависимости для систем газ — необлученные полимеры [19].

Зависимость $\lg D_0 = f(E_D)$ (рис. 11) описывается уравнением

$$\lg D_0 = -10,4 \div 0,9 E_D.$$

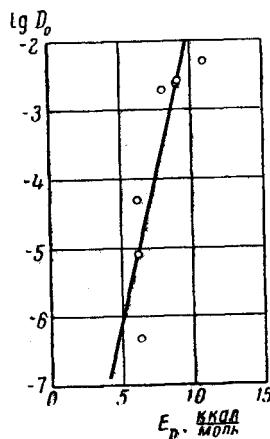


Рис. 11. Зависимость между $\lg D_0$ и энергией активации диффузии аргона в облученных полимерах

б) Т е п л о т а и э н т р о п и я р а с т в о р е н и я . Положительные значения теплоты растворения газов в полиэтилене падают по мере возрастания интегральной дозы (табл. 4).

В полиамидах и поливинилхлориде с ростом дозы возрастают положительные и отрицательные значения ΔH аргона и гелия соответственно. Аналогичные изменения ΔH можно проследить при растворении парафинов с различной длиной цепи в резинах из натурального каучука, содержащих различное количество серы [27]. Как видно из данных [27], с ростом содержания серы в вулканизатах НК падают отрицательные значения теплот растворения этана, этилена и пропана в случае бутана эти значения возрастают (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Теплота растворения парафинов в резинах из НК
(кал/моль)

Содержание в резине серы, %	Этан	Этилен	Пропан	Бутан
1,70	-2650	-2700	-4000	-4700
2,90	-2100	-2500	-4000	-5300
7,15	-2450	-2000	-3400	-5700
11,30	-2350	-2000	-3550	-5200

¹ Из зонной теории Баррера следует, что увеличение зоны раздвижения сегментов (зоны активации) в связи с возрастанием числа сшивок в полимере должно сказаться и на значении D_0 уравнения Аррениуса $D_0 = D_0 \cdot e^{-E/RT}$ для диффузионного процесса

Энтропия растворения гелия в необлученном полиэтилене отрицательна. После облучения различными интегральными дозами значения энтропии становятся еще более отрицательными. В случае аргона энтропия растворения положительна. С ростом дозы происходит изменение знака термодинамических функций ΔH и ΔS , которые становятся отрицательными, причем происходит возрастание отрицательного значения энтропии, аналогично вышеизложенному. Возрастание отрицательного значения энтропии растворения тем сильнее, чем больше атомный диаметр газа (табл. 4).

Из представленных значений ΔS видно, что с ростом дозы наблюдается уменьшение энтропии растворения газов, которое, по-видимому, вызвано уменьшением размера сегментов, т. е. падением гибкости молекул полимера в результате спивания цепей. Даже при сравнительно небольших дозах наблюдается значительное снижение гибкости молекул полиэтилена.

Для полiamидов с ростом дозы наблюдается увеличение положительного значения энтропии растворения аргона (табл. 4). Это увеличение вызвано, по-видимому, пластифицирующим действием низкомолекулярных продуктов, образовавшихся при одновременном протекании процессов деструкции. Существование таких продуктов было качественно обнаружено нами в виде желтых липких пятен на облученных пленках полiamидов при сравнительно больших дозах $> 600 \text{ Mrad}$. Увеличение ΔS растворения с ростом содержания пластификатора в полимере установлено Доти [23] на примере растворения водяных паров в полихлорвинилацетате.

в) Эффект последействия. При исследовании температурной зависимости проникновения диффузии газов через облученные пленки полиэтилена и полiamидов был замечен эффект последействия: после предварительного прогрева облученных пленок наблюдается значительное снижение величины констант P и D газа по сравнению с соответствующими константами до прогрева. Так, например, константы проникновения и диффузии аргона через полиэтилен, получивший дозу 800 Mrad (измерения P и D производили при 25°), составляли:

До прогрева	После прогрева 1 час при 50°
$P = 2,9 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{см}^2/\text{сек} \cdot \text{см}/\text{см}$ рт. ст.	$P = 0,51 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{см}^2/\text{сек} \cdot \text{см}/\text{см}$ рт. ст.
$D = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$	$D = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$

Наличие этого эффекта заставило нас перед измерениями P и D прогревать облученные пленки полиэтилена при 70° , а полiamидов — при 95° в течение двух часов, после чего дальнейшего снижения величин P и D не наблюдалось.

Замеченный эффект последействия объясняется наличием свободных радикалов в полимере с различным периодом жизни, существование которых доказано при помощи парамагнитного резонанса, а также инициированием полимеризации [26]. При прогреве, по-видимому, происходит ускорение взаимодействия радикалов с образованием новых поперечных связей, приводящих к дальнейшему снижению констант P и D .

На пленках политетрафторэтилена эффект последействия оказывается даже при комнатной температуре. Проницаемость облученных пленок политетрафторэтилена по отношению к гелию возрастила приблизительно в 2,5 раза в первые 3—5 суток хранения образцов после облучения (от 0,4 до $8 \cdot 10^{10} \text{ см}^3/\text{см}^2/\text{сек} \cdot \text{см}/\text{см}$ рт. ст.). Известно, что свободные фторуглеродные радикалы в облученном политетрафторэтилене существуют в течение нескольких суток [29].

Влияние эффекта последействия на величину газопроницаемости облученных полимеров было обнаружено в ходе измерения констант P и D , в результате чего были внесены коррективы в методическую часть.

Исследование условий возникновения и существования свободных радикалов не ставилось задачей настоящей работы. Однако решение этих вопросов представляется не только интересным теоретически, но и практически актуальным.

По-видимому, на основании предварительных данных можно сделать заключение, что использование метода измерения диффузии газов через облученные в различных условиях полимеры в какой-то степени может способствовать решению этих вопросов.

Выводы

1. Исследовано действие γ -излучения на диффузию гелия и аргона через облученные полимеры: полиэтилен, полиамид 54/10, метилолполиамид 2/10, политетрафторэтилен, поливинилхлорид и СКС-30.

С ростом поглощенной энергии (дозы): а) снижается скорость диффузии газов в полиэтилене, полиамидах и СКС-30, что, по-видимому, связано с образованием поперечных связей между молекулами; б) в политетрафторэтилене и поливинилхлориде наблюдается резкое увеличение скорости диффузии газов; в) наблюдается падение растворимости газов в полиэтилене и возрастание в поливинилхлориде и особенно сильное в политетрафторэтилене; г) энергия активации диффузии, теплота и энтропия растворения газов растут для полиамидов и падают для полиэтилена; е) падение величины энергии активации проницаемости зависит от снижения энталпии растворения с дозой.

2. Число спивок в полиэтилене, равное 10—12%, является тем оптимальным количеством, до которого наблюдается сильное падение констант P и D .

3. Наиболее чувствительным показателем структурных изменений, происходящих в полимере при облучении, является D_0 .

Научно-исследовательский
институт пластмасс
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. E. J. Lawton, A. M. Buscche, J. S. Balwit, Nature, 172, 76, 1953.
2. A. M. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., 14, 503, 1954.
3. A. Charlesby, N. H. Hancock, Proc. Roy. Soc., 218A, 254, 1953.
4. Б. Л. Карпов, Б. И. Зверев, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 215.
5. Н. А. Соловьотова, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 295.
6. A. Charlesby, M. Ross, Proc. Roy. Soc., 217A, 122, 1953.
7. Б. Л. Карпов, Сб. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, 1955.
8. A. Nishioka, M. Tajima, M. Owaki, J. Polymer Sci., 28, 617, 1958.
9. K. H. Sun, Modern Plastics, 32, 14, 1954.
10. C. E. Rogers, A. W. Myers, V. Stannett, M. Szwarc, Plastics Progress, N. Y., 1957, стр. 45.
11. А. Б. Тубман, Л. П. Янова, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 307.
12. В. А. Кагин, А. Б. Тубман, Л. П. Янова, З. Ф. Беляева, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 325.
13. I. Sobolev, J. A. Meyer, V. Stannett, M. Szwarc, J. Polymer Sci., 17, 417, 1955.
14. H. A. Bent, J. Polymer Sci., 24, 387, 1957.
15. D. W. Mc Call, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 26, 157, 1957.
16. C. H. Klute, P. J. Franklin, J. Polymer Sci., 32, 124, 1959.
17. G. W. Lasoski, W. H. Cobbs, J. Polymer Sci., 36, 21, 1959.
18. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осиев, Труды Всесоюзной научно-технической конференции

- по применению радиоактивных и стабильных изотопов и измерений в народном хозяйстве и науке, Изд. АН СССР, 1953, стр. 182.
19. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 2, 221, 1960.
 20. Е. Hunter, W. G. Oakes, Trans. Faraday Soc., 41, 49, 1945.
 21. С. А. Рейтлингер, Ж. общ. химии, 14, 420, 1944.
 22. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 2, 230, 1960.
 23. R. Doty, J. Chem. Phys., 14, 244, 1946.
 24. K. Little, Nature, 170, 1075, 1952.
 25. Т. С. Никитина, А. С. Кузьминский, В. Л. Карпов, Сб. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 333.
 26. Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, А. С. Кузьминский, Действие ионизирующих излучений на полимеры. Госуд. научно-техническое издательство химической литературы, М., 1959.
 27. R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
 28. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., 215A, 187, 1952.
 29. W. B. Ard, H. Schields, W. Gordi, J. Chem. Phys., 23, 1727, 1955.

INVESTIGATION OF DIFFUSION PROCESSES IN SOME POLYMERS.

III. IRREVERSIBLE CHANGE IN DIFFUSION CHARACTERISTICS BY ACTION OF Co^{60} GAMMA IRRADIATION OF THE POLYMER

N. S. Tikhomirova, Yu. M. Malinskii, V. L. Karpov

Summary

The diffusion of helium and argon through polymers subjected to various integral doses of gamma radiation has been investigated.

The diffusion rate of helium and argon in SKS-30, polyethylene and polyamides diminishes with increasing integral dose, which is evidently due to formation of cross links.

In contrast to these polymers gaseous diffusion through polytetrafluoroethylene increases with the absorbed dose (> 2.0 Mrad.). For a dose of 250 Mrad. the permeability of polyvinylchloride also increases \sim fourfold.

The solubility constants for argon decrease with increase in dosage for polyethylene and polyamide and increase for polytetrafluoroethylene.

The activation energy of diffusion and the enthalpy and entropy of dissolution of the gases in the polymer rise in the case of polyamides and fall for polyethylene, depending upon the over-all dose.

A linear relation exists between the preexponential factor of the temperature dependence of diffusion D_0 and the activation energy of diffusion of gases in the irradiated polymers.

The variations in D_0 equal two orders of magnitude, depending upon the dose, hence D_0 is the most sensitive indicator of structural changes in polymers subjected to irradiation.

No aftereffects have been observed in polyethylene, polyamides or polytetrafluoroethylene. Aftereffects may be explained by the existence for several days of free radicals that gradually undergo interaction.