

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРАХ

### IV. ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В УСЛОВИЯХ ОБЛУЧЕНИЯ

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

Приступая к постановке данного исследования, мы исходили из предположения, что поглощенная энергия излучения может вызывать обратимые изменения скорости диффузии газов через полимеры. Аналогичное влияние излучения на некоторые механические свойства полимеров было недавно найдено Лазуркиным и соавторами [1].

Для исследования этого влияния на диффузию было два пути: 1) измерение коэффициента диффузии ( $D$ ); 2) измерение константы проницаемости ( $P$ ).

Первый путь (измерение коэффициента диффузии) во время облучения представлял большие трудности, так как для получения времени запаздывания  $\theta$ , согласно  $\theta = d^2/6D$  [1], где  $d$  — толщина мембранны, необходимо было вводить источник одновременно с пуском газа по одну сторону мембранны. Для этого потребовалось бы очень сложное аппаратурное оформление с дистанционным управлением. Такое оформление в условиях источника излучения К-20000 [2] оказалось невозможным.

Второй путь (измерение константы проницаемости) в процессе облучения необходимо было начать с момента, когда между газом и пленкой установится равновесие — процесс станет стационарным. В этом случае если бы наступило изменение скорости проницаемости газа через пленку, то это изменение можно было бы заметить и количественно оценить по изменению величины наклона линейного участка  $b-c$  зависимости давления от времени  $p = f(\tau)^3$  (рис. 1). Поэтому второй путь представляется нам более удобным.

#### Метод измерений

Основные детали установки, схема которой представлена на рис. 2, следующие: диффузионная ячейка 1 и манометр для дистанционного измерения давления 2.

Диффузионная ячейка, выполненная из нержавеющей стали (рис. 3), состоит из двух камер, разделенных между собой перегородкой из полимера (в виде пленки), лежащей в месте соединения двух камер.

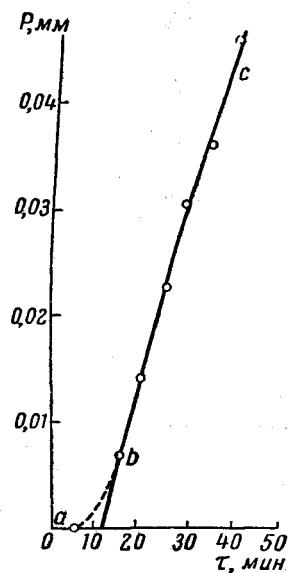


Рис. 1. Возрастание давления в вакуумной камере во времени в результате газопроницаемости пленки

мер. Уплотнением служит свинцовое кольцо диаметром 27 м.м., толщиной 1 м.м.. Обе камеры соединяются при помощи накидной гайки. Из вакуумной камеры ячейки имеется выход для газа через стеклянную трубку с краном. На конце трубки имеется конус шлифа.

Все размеры ячейки и, следовательно, пленки обусловлены тем рабочим объемом источника, где мощность дозы достигает 700—800 рентген/сек. Поверхность пленки менялась от 1,2 до 1,7 см<sup>2</sup> в зависимости от внутреннего диаметра уплотнительного свинцового кольца.

Для измерения нарастания давления  $\Delta p / \Delta t$  в вакуумной части диффузионной ячейки, находящейся в зоне облучения, необходимо было

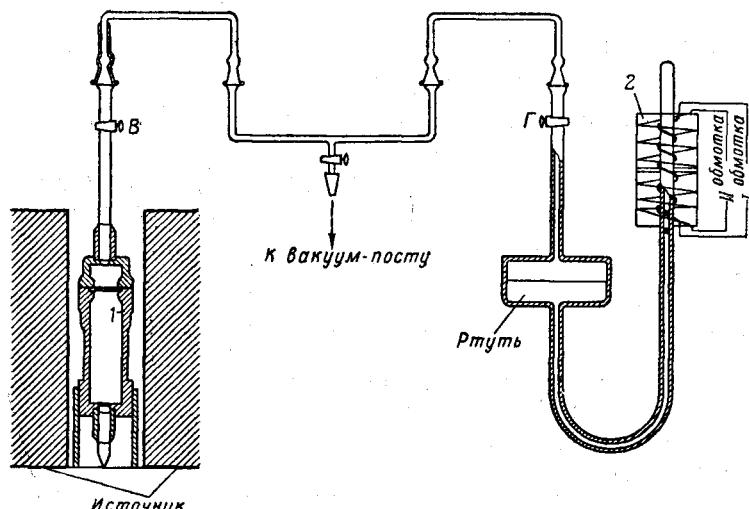


Рис. 2. Установка для измерения констант проницаемости в процессе облучения:

1 — диффузионная ячейка; 2 — манометр дистанционного измерения давления

выбрать манометр, который позволял бы производить измерения  $p$  на расстоянии.

Удобные для этой цели термопарный и ионизационный манометры были не пригодны для наших измерений. Поэтому мы были вынуждены применить манометр, который основан на принципе изменения индуктивности (рис. 4). Настоящий манометр, конструкции В. Б. Осипова, состоит из катушки с первичной и вторичной обмотками, индуктивность которой меняется в зависимости от перемещения сердечника, выполненного из феррита. Катушка датчика находится на одном из колен U-образного ртутного манометра (высотой 350 м.м.) с резервуаром. Резервуар представляет собой цилиндрическую емкость с диаметром, в 10 раз превышающим диаметр трубки, в которой перемещается поплавок-сердечник. Небольшое перемещение ртути в резервуаре под давлением газа соответствует значительному перемещению сердечника. Сердечник плавает на ртути в вертикальной трубке манометра. Манометр смонтирован на уравнительном столике и устанавливается строго вертикально.

При изменении давления в системе поплавок перемещается вместе с ртутью и, соответственно, изменяется индуктивность катушки, что регистрируется прибором ЭПВИ-14. Индикаторная стрелка ЭПВИ-14 при выбранной точности манометра передвигается на 84 деления, соответствующие длине шкалы в 840 м.м. и приросту давления в 45 м.м. рт.ст., согласно градуировочной кривой<sup>1</sup> (рис. 5). Таким образом чувствительность манометра достигает 0,05 м.м. рт. ст. на 1 м.м. шкалы.

<sup>1</sup> Градуировка производилась на установке 1 по манометрам Мак-Леода с расширенным диапазоном и U-образному [3].

Настоящим манометром<sup>1</sup> без перемещения катушки можно измерить прирост давления до 45 мм. В случае перемещения катушки можно измерить прирост давления до 350 мм рт. ст.

Для создания вакуума в системе применяли вакуум-пост; он состоит из форвакуумного насоса (ВН-461), смонтированного на передвижной тележке.

Переход с металла на стекло осуществляли посредством сплава «ковар».

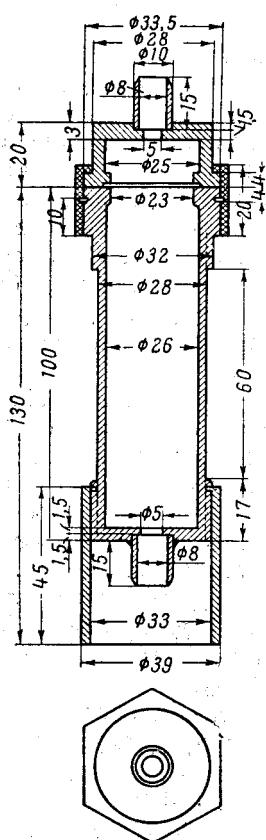


Рис. 3. Диффузионная ячейка

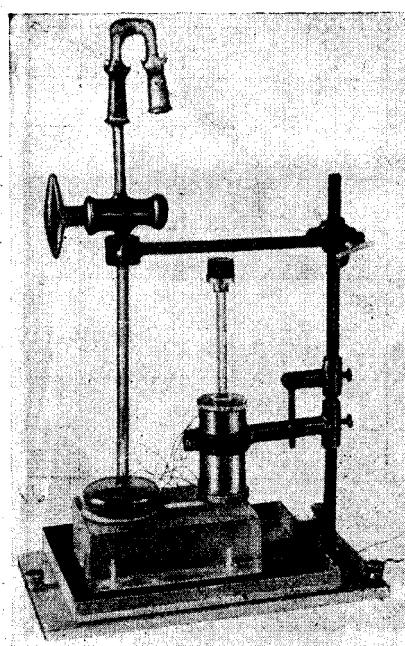


Рис. 4. Индукционный манометр

Замену диффузионных ячеек, а также присоединение вакуумпоста производили при помощи взаимозаменяемых шлифов.

Объем системы ( $U$ ), полученный расчетным путем посредством измерения линейных размеров участков и деталей системы, равен  $165 \text{ см}^3$ .

Собранный диффузионный ячейка, внутри которой находилась испытуемая пленка, подключалась к установке, описанной ранее [3], для удаления воздуха, растворенного в пленке и стыках ячейки, а также заполнения газом со стороны камеры давления.

После вакуумирования по образцовому манометру подавали в камеру  $B$  диффузионной ячейки газ давлением 700 мм рт. ст. Затем закрывали кран  $B$ , отпаивали диффузионную ячейку и переносили ее в камеру источника К-20000[2]. Ячейку устанавливали в рабочий объем источника с наибольшей мощностью дозы вертикально, запаянным концом вниз (рис. 2). Для обеспечения сохранности нижней трубки ячейки и для установления находящейся в ячейке пленки в заданное положение на нижний конец металлической ячейки навинчивалось кольцо. Перемещением кольца можно было задавать интенсивность излучения, падающего на пленку<sup>1</sup>. При помощи шлифов и тройника с краном присоединяли ма-

<sup>1</sup> Путем постепенного удаления диффузионной ячейки от центрального канала на различное расстояние.

нометр и вакуумный насос, а затем производили откачу воздуха из всей системы, включая и манометр, и проверяли герметичность сборки по отклонению индикаторной стрелки ЭПВИ-14. Если стрелка оставалась на месте, открывали краны  $B$  и  $G$ , соединяющие вакуумную камеру ячейки с манометром. В системе устанавливалось давление от 2 до  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Посредством винтов катушку манометра устанавливали в положение, при котором индикаторная стрелка стояла на нуле или несколько дальше<sup>1</sup>. С этого момента начинали запись возрастания давления в вакуумной камере диффузионной ячейки во времени. Одновременно строили график зависимости  $p = f(\tau)$ . Убедившись по кривой этой зависимости, что наступило стационарное состояние, удаляли из камеры источник вакуум-пост и вводили источник. С момента введения источника при большой мощности дозы диффузионная ячейка находилась относительно источника в положении, изображенном на рис. 2. Производство замеров возрастаний давления через определенные промежутки времени продолжали в течение всего опыта. По истечении некоторого времени источник выводили. Такой цикл ввода и вывода источника во время диффузии газа через пленку повторяли несколько раз. Результаты измерения  $\Delta p$  в зависимости от  $\tau$  для этих случаев представлены на соответствующих графиках. На рис. 6, 7 и 8 представлены зависимости возрастания давления газа в вакуумной части диффузионной ячейки от времени для систем гелий — полиэтилен, ксенон — полиэтилен и гелий — политетрафторэтилен при различной интенсивности облучения.

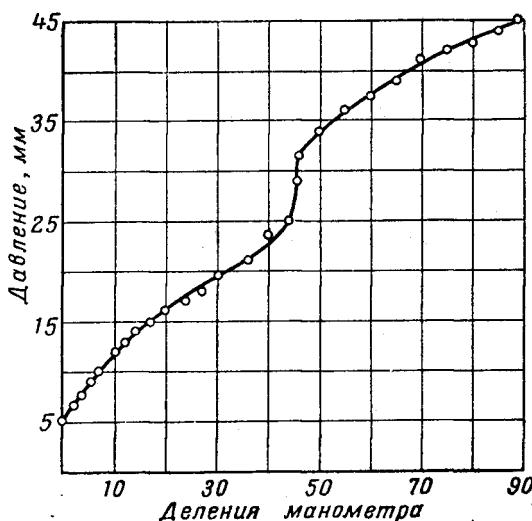


Рис. 5. Градуировочная кривая индукционного манометра

что наступило стационарное состояние, удаляли из камеры источник вакуум-пост и вводили источник. С момента введения источника при большой мощности дозы диффузионная ячейка находилась относительно источника в положении, изображенном на рис. 2. Производство замеров возрастаний давления через определенные промежутки времени продолжали в течение всего опыта. По истечении некоторого времени источник выводили. Такой цикл ввода и вывода источника во время диффузии газа через пленку повторяли несколько раз. Результаты измерения  $\Delta p$  в зависимости от  $\tau$  для этих случаев представлены на соответствующих графиках. На рис. 6, 7 и 8 представлены

зависимости возрастания давления газа в вакуумной части диффузионной ячейки от времени для систем гелий — полиэтилен, ксенон — полиэтилен и гелий — политетрафторэтилен при различной интенсивности облучения.

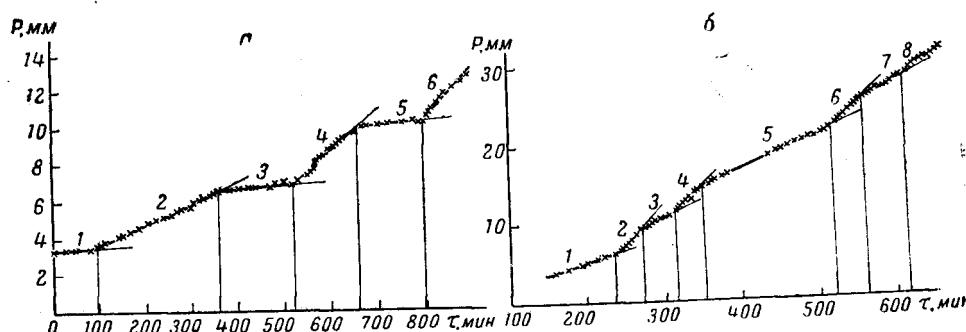


Рис. 6. Зависимость нарастания давления гелия в вакуумной камере диффузионной ячейки от времени в результате проницаемости полиэтилена: а — при  $10^\circ$  и интенсивности излучения 730 рентген/сек.; б — при  $17^\circ$  и интенсивности излучения 730 рентген/сек.

а: 1, 3, 5 — без облучения; 2, 4, 6 — при облучении; б: 1, 3, 5, 7 — без облучения; 2, 4, 6, 8 — при облучении

<sup>1</sup> Поскольку проводились измерения скорости возрастания давления, абсолютная величина давления не имела значения

При возрастании давления максимально на 30 мм рт. ст. объем установки увеличивался на  $0,1 \text{ см}^3$  в результате перемещения ртути в манометре из левого колена в правое, поскольку манометр является U-образным. Такое увеличение объема соответствовало возрастанию значений констант проницаемости максимально на 0,08%, т. е. незначительно.

Ошибка в результате измерения толщины пленки составляла  $\pm 5\%$ . Поверхность пленки рассчитывали по линейным размерам, измеренным с точностью до  $\pm 0,01 \text{ см}$ .

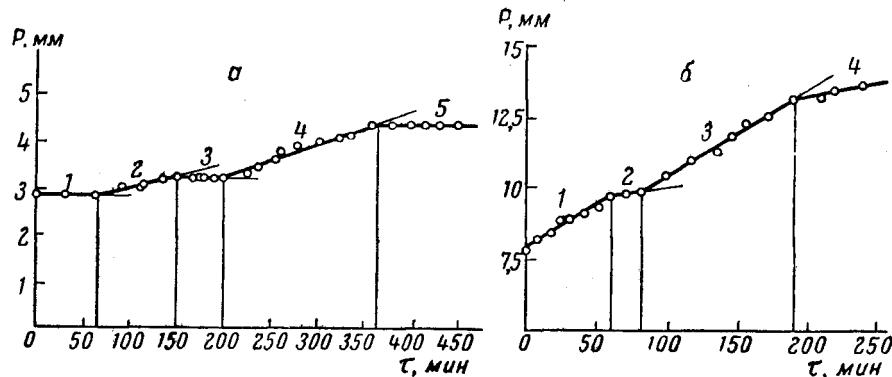


Рис. 7. Зависимость нарастания давления ксенона в вакуумной камере диффузионной ячейки от времени в результате проницаемости полиэтилена: а — при  $15^\circ$  и интенсивности излучения 730 рентген/сек.; б — при  $45^\circ$  и интенсивности излучения 180 рентген/сек.

а: 1, 3, 5 — без облучения; 2, 4 — при облучении; б: 1, 3 — при облучении; 2, 4 — без облучения

За счет неточности измерения размеров мембранны ошибка измерения констант проницаемости составляла  $\pm 5,4\%$ . Следовательно, общая ошибка измерения константы проницаемости лежит в пределах  $\pm 5,5\%$ . При

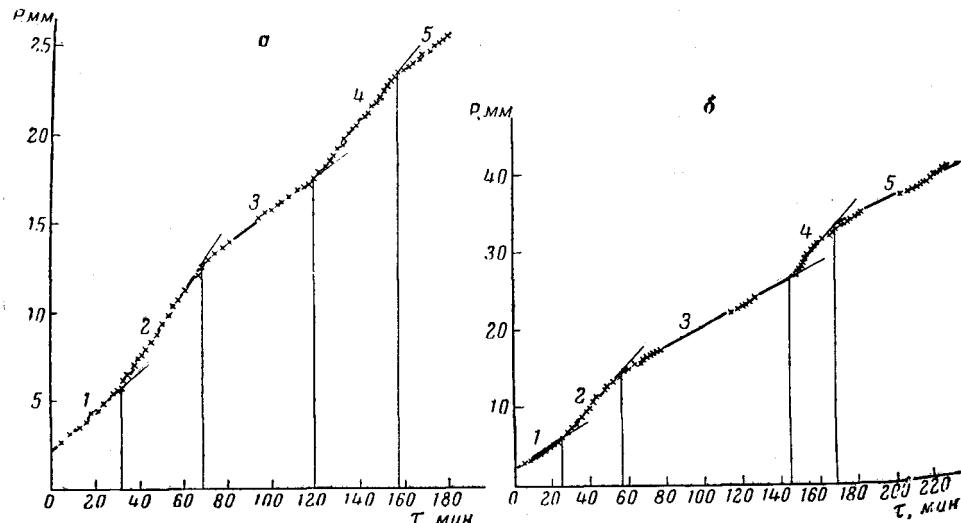


Рис. 8, а, б. Зависимость нарастания давления гелия в вакуумной камере диффузионной ячейки от времени в результате проницаемости политетрафторэтилена при  $15$  и  $17^\circ$  и интенсивности излучения 560 рентген/сек:

1, 3, 5 — без облучения; 2, 4 — при облучении

выбранной методике в процессе облучения исключалась возможность дополнительной подачи газа в камеру давления. В результате перепад давления в процессе облучения в отдельных случаях уменьшался максималь-

Таблица 1  
Влияние облучения различными интенсивностями на газопроницаемость полимеров

Интенсивность излучения рентген/сек.	Полимер	Температура, °C	Газ	Константа проницаемости, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> ·сек·см/см рт. ст.		Коэффициент увеличения проницаемости $\frac{P_1}{P_0} = k$
				При отсутствии излучения $P_0 \cdot 10^{10}$	В поле излучения $P_1 \cdot 10^{10}$	
50	Полиэтилен		Гелий	1,8 <sup>1</sup>	2,16	1,20
180	То же	17	То же	1,8 <sup>1</sup> 2,44	4 —	2,22 1,65
300	» »		» »	1,92 2,68 2,56	6,00 5,60 5,67	3,12 2,03 2,22
730	» »		» »	2,93 1,0 1,08 1,15	5,25 6,1 12,5 14,8	1,79 6,1 11,6 12,9
730	» »	15	Ксенон	0,24 <sup>1</sup> 0,24 <sup>1</sup>	2,55 3,70	10,6 15,4
180	» »	45	То же	5,25 <sup>1</sup> 5,05	15,60 15,70	3,1 2,8
560	Политетрафторэтилен	15	Гелий	8,0 <sup>2</sup> 6,79 6,6	14,00 12,20 —	1,75 1,70
560	То же		То же	10,3 <sup>3</sup> 11,8 17,0	22,00 22,40 —	2,13 1,90
100	» »	0 25	» »	0,285 0,400	0,285 0,400	1,00 1,00

<sup>1</sup> Данные, полученные в предыдущих исследованиях [4].

<sup>2</sup> Пленка политетрафторэтилена испытана после того, как получила дозу 1,4 Мрад.

<sup>3</sup> Пленка политетрафторэтилена испытана после того, как получила дозу 6,7 Мрад и спустя 5 суток после облучения.

но на 30 мм рт. ст., что приводило к занижению величины константы проницаемости во время облучения на 4%. Такая дополнительная ошибка наблюдалась в случаях систем гелий — полиэтилен при 17° и гелий — облученный политетрафторэтилен.

Для систем полиэтилен — ксенон дополнительная ошибка равна 1,05%. Для системы полиэтилен — гелий — 1,3%. В отдельных случаях сумма ошибок достигала  $\pm 10\%$ .

Возрастание давления в результате газовыделения пленки полиэтилена при наибольшей интегральной дозе равно 0,2 мм рт. ст., что соответствует изменению давления в системе на 0,13%.

В действительности, как видно из результатов значений констант проницаемости полиэтилена по отношению к гелию при 17° (табл. 1), расхождения составляют  $\pm 7,0\%$ .

#### Экспериментальные данные и их обсуждение

**Проницаемость.** С момента ввода источника за время около 1 мин. резко возрастила скорость нарастания давления в вакуумной камере (особенно заметно при больших мощностях доз). После выведения источника скорость возрастания давления падала до значения, близкого к первоначальному. Таким образом, имеет место обратимый эффект увеличения проницаемости пленки во время облучения, который возникал во время

облучения и исчезал при прекращении облучения за время, не более 1 мин.

Эффект увеличения проницаемости пленки наблюдали как в случае систем гелий — полиэтилен (рис. 6, а и б), ксенон-полиэтилен (рис. 7, а и б), так и гелий — политетрафторэтилен (рис. 8, а и б) при различных температурах (от 10 до 45°) и мощностях дозы.

Значения измеренных констант проницаемости газов через полимеры до и во время облучения представлены в табл. 1. При больших мощностях дозы (730 рентген/сек.) наблюдается ускорение диффузии гелия через полиэтилен от 5 до 13 раз и ксенона от 10 до 15 раз. Таким образом видно, что ускорение диффузии ксенона является более значительным, чем у гелия. По-видимому, на эффект увеличения проницаемости полимера во время облучения оказывает существенное влияние атомный диаметр газа.

При больших интенсивностях облучения, независимо от атомного диаметра диффундирующего газа, с каждым вводом источника возрастал коэффициент  $k$ . Так, для системы гелий — полиэтилен (табл. 1) после первого введения источника коэффициент  $k = 6$ , после второго — 11,6, после третьего — 12,9. Аналогичная картина наблюдалась и в случае системы ксенон — полиэтилен. При большой мощности дозы возрастает не только  $k$ , но также и абсолютная величина газопроницаемости после облучения.

При сравнительно небольших интенсивностях облучения (180 и 300 рентген/сек.) после каждого ввода источника наблюдается практически одно и то же значение коэффициента  $k$ .

В случае диффузии гелия через политетрафторэтилен (рис. 7) величина  $k$  значительно меньше, чем в случае полиэтилена (рис. 5), и равна примерно двум даже при сравнительно высокой интенсивности излучения — 560 рентген/сек. При интенсивности излучения, равной 100 рентген/сек. (при 0°), ускорения диффузии гелия через политетрафторэтилен не наблюдали (табл. 1).

Как видно из рис. 9, величина коэффициента  $k$  в исследованных пределах в первом приближении линейно связана с интенсивностью облучения.

**Исследование возможных причин увеличения проницаемости.** Величина газопроницаемости пленки зависит, как известно, от величины диффузии и растворимости газов в полимере.

Поэтому можно ожидать, что увеличение газопроницаемости полимеров во время облучения происходит в результате или ускорения диффузии, или увеличения растворимости, либо в итоге возрастания обеих величин. Кроме того, увеличение проницаемости могло происходить благодаря нагреванию пленки полимера в результате поглощения энергии  $\gamma$ -излучения.

**1. Нагревание пленки.** Температуру пленки при различной интенсивности облучения проверяли при помощи термопар медь-константан с различным диаметром проволоки (0,5; 0,3 и 0,05 мм). Концы на всех термопарах оформляли в виде шарика, который расплющивали в диск толщиной 0,3—0,1 мм, поверхностью 30 мм<sup>2</sup>. Такой диск или прижимали к поверхности пленки, лежащей на сетке диффузационной ячейки, или за-

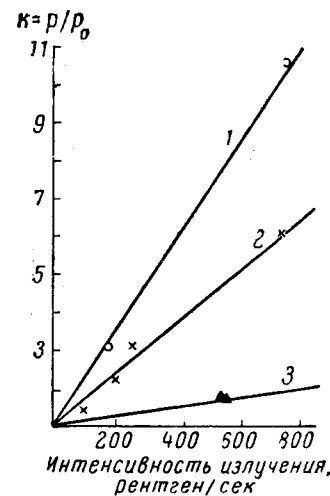


Рис. 9. Зависимость коэффициента увеличения проницаемости  $k$  от интенсивности излучения для систем:

1 — полиэтилен-ксенон; 2 — полиэтилен-гелий; 3 — политетрафторэтилен-гелий

прессовывали между двумя полиэтиленовыми пленками и полученный мешочек с термопарой укрепляли на сетке диффузационной ячейки для создания реальных условий теплоотвода. Концы термопары присоединяли к потенциометру, отградуированному по термометру Бекмана с точностью до  $\pm 0,50^\circ$ .

Полученные данные показали, что толщина проволоки (в выбранных пределах) не влияет на результат измерений. Средние данные о повышении температуры пленки до стационарного состояния в результате облучения следующие:

$$\begin{aligned} \text{При мощности дозы } 700 \text{ рентген/сек.} &\dots 10^\circ \\ \text{При мощности дозы } 200 \text{ рентген/сек.} &\dots 3^\circ. \end{aligned}$$

Как и следовало ожидать, нагревание пленки зависит от интенсивности облучения. Однако, как видно из данных табл. 2, повышение темпера-

Таблица 2

## Влияние интенсивности излучения на повышение проницаемости и нагрев пленки

Система	Интенсивность излучения, рентген/сек.	Повышение температуры пленки при облучении, $^\circ\text{C}$	Повышение проницаемости при повышении температуры, %	Наблюдаемое повышение проницаемости в результате облучения, %
Гелий — полиэтилен	200	3	20	140
То же	730	10	75	500
Ксенон — полиэтилен	200	3	35	250
То же	730	10	250	900—1400

туры пленки лишь частично ответственно за увеличение проницаемости гелия и ксенона через полиэтилен во время облучения<sup>1</sup>.

Так, в результате возрастания температуры на  $10^\circ$  температурный эффект увеличения проницаемости полиэтилена по отношению к ксенону увеличивается в 3,5 раза, в то время как общее возрастание величины  $P$  во время облучения дозой 730 рентген/сек. во много раз больше (в 10—15 раз).

Следовательно, наблюдаемый эффект не может быть объяснен только нагреванием пленки в результате поглощения ею энергии излучения.

2. Растворимость. Как уже отмечалось выше, влияние излучения на процесс проникновения газа через полимер исследовалось в условиях стационарного состояния и, соответственно, установления равновесия между газом и пленкой полимера. Это обстоятельство определило постановку опытов, целью которых было установить, увеличится ли сорбция газа пленкой полимера во время облучения, если процесс растворения уже достиг равновесия.

Для быстрейшего установления равновесия была взята мелконарезанная, тонкая пленка полиэтилена (0,05 мм). Из четырех исследуемых газов был выбран ксенон, который в полиэтилене имеет наибольшую величину растворимости. Это позволило проводить измерения при помощи индукционного манометра с большей точностью.

В настоящем случае был применен индукционный манометр, чувствительность которого была больше чувствительности манометра, описанного выше, благодаря уменьшению зазора между катушкой и сердечником. Его чувствительность составила:

$$\frac{16 \text{ мм рт. ст.}}{1200 \text{ мм шкалы}} = 0,013 \text{ мм рт. ст. на } 1 \text{ мм шкалы.}$$

<sup>1</sup> Приведенные в табл. 2 данные о повышении проницаемости, обусловленном нагреванием пленки, рассчитаны с использованием полученных нами величин энергии активации проницаемости [3].

Градуировочная кривая для данного манометра, представляющая связь между делениями индукционного манометра и давлением газа, линейна (рис. 10).

Подачу ксенона в систему осуществляли до давления 150 мм рт. ст. После подачи газа давление в системе (в результате растворения ксенона в пленке) снижалось. Такое падение давления отвечает величине растворимости ксенона в полиэтилене, равной  $1,12 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{см}^3\text{/см}$  рт. ст., что соответствует ранее полученным данным по растворимости.

При  $20^\circ$  падение показаний индикатора наблюдалось в течение  $\sim 50$  мин. После того как стрелка останавливалась и оставалась в этом положении еще 30 мин., отпаивали от вакуум-системы соединенные между собой ампулу с полимером и индукционный манометр и вводили источник.

При введенном источнике наблюдалось возрастание давления в системе во времени (а не падение, что соответствовало бы повышению растворимости). Так, за 112 мин. давление газа в системе возросло на 4,1 мм рт. ст. (при мощности дозы 600 рентген/сек.).

Возрастание давления в процессе облучения наблюдалось при различных мощностях доз (табл. 3).

По-видимому, возрастание давления может быть обусловлено либо увеличением объема газа в результате некоторого нагревания газа (хотя сосуд терmostатировался водяной рубашкой), либо выделением газов из полиэтилена в результате облучения. Благодаря протеканию этих двух процессов мог быть перекрыт эффект увеличения сорбции газа полимером (если он имел место).

Для решения вопроса, происходит ли увеличение давления в системе в результате нагревания газа, было проведено исследование растворимости ксенона в полимере, газовыделение которого ничтожно по сравнению с полиэтиленом, а плотность его близка к плотности полиэтилена. Наиболее пригодным для этой цели явился полистирол. В случае полистирола (при интенсивности облучения 700 рентген/сек.) наблюдалось незначительное возрастание давления ( $0,08 \text{ мм рт. ст.}$  за 70 мин.), соответствующее радиационно-химическому выходу газа  $G = 0,03$ . Следовательно, влияние нагревания газа на увеличение давления в системе практически не имеет места даже при большой интенсивности излучения.

Если бы в момент начала облучения имело место нарушение равновесного состояния и увеличение растворимости ксенона в полиэтилене, то

Таблица 3  
Данные радиационно-химического выхода газов при радиолизе полиэтилена

Вес навески, г	Δр, мм рт. ст.	τ, мин.	Интенсивность излучения, рентген/сек.	Поглощ. доза, э <sup>6</sup>	Радиационно-химический выход, G	Средний выход, G
6,1968	7,0	126	730	$180 \cdot 10^{16}$	2,96	
4,5016	2,8	125	400	$72 \cdot 10^{16}$	2,06	
4,5016	0,6	55	200	$15,7 \cdot 10^{16}$	2,40	2,20
5,8751	5,7	170	730	$132 \cdot 10^{16}$	1,90	
5,8751	2,4	95	400	$71 \cdot 10^{16}$	2,05	
5,1283	4,1	112	600	$110 \cdot 10^{16}$	2,20	

радиационно-химический выход газа из полиэтилена, рассчитанный по нашим результатам, должен был бы отличаться от значений, известных по литературным данным, причем кажущееся значение  $G$  было бы тем меньше, чем больше интенсивность. Однако, как видно из данных табл. 3, в которой представлены результаты расчета выхода газа при различных мощностях доз, рассчитанная нами величина  $G$  не зависит от интенсивности облучения и близка к литературным данным ( $\varphi = 2,0$ ).

Следовательно, изменение давления в системе обусловлено только газовыделением из полиэтилена<sup>1</sup>.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать вывод, что в процессе облучения не происходит изменения растворимости газа в полимере<sup>2</sup>. По-видимому, во время облучения системы газ—полимер увеличение газопроницаемости полимерных пленок связано только с ускорением диффузии газа. Обратимое влияние облучения на скорость диффузии газов в полимерах может объясняться с позиций, происходящих при облучении как химических, так и физических изменений.

То обстоятельство, что во время облучения наблюдается ускорение диффузии, свидетельствует о том, что во время облучения происходят процессы, которые способствуют увеличению подвижности звеньев полимерных молекул. Одной из причин, порождающих возрастание подвижности полимерных цепей, может быть разрыв химических связей, происходящий в результате поглощения падающей энергией излучения. В этом случае деструкция цепей молекул должна бы быть настолько велика, чтобы изменение длины молекулярных цепей могло оказывать влияние на диффузию газов, так как известно, что изменение молекулярного веса в интервале от 10 до 100 тыс. не оказывает влияния на изменение скорости диффузии газов. При этом соответствующие химические изменения также должны быть обратимыми. Однако прямых данных, указывающих на протекание подобного обратимого процесса глубокой деструкции, не имеется.

Может быть также вторая причина увеличения гибкости полимерных молекул, связанная с локальным возбуждением молекул во время действия излучения. Возбужденные в результате взаимодействия с ионизирующей частицей молекулы полимера находятся в состоянии, соответствующем кратковременному локальному нагреву до высоких температур, что может способствовать увеличению скорости диффузии.

В настоящее время мы еще не располагаем данными, позволяющими отдать предпочтение одному из этих механизмов.

## Выходы

1. Установлено обратимое влияние облучения на скорость диффузии газов в полимерах: во время облучения резко увеличивается газопроницаемость полимеров; после удаления источника излучения газопроницаемость становится близкой к первоначальной, если интегральная доза не вызвала необратимых изменений полимера. Обратимый эффект наблюдается для диффузии газов как через структурирующиеся (полиэтилен), так и деструктурирующиеся полимеры (политетрафторэтилен). Наблюдающееся повышение температуры пленки во время облучения не может объяснить имеющего место большого ускорения диффузии, создавая в наших опытах не более  $1/6$  измеряемого эффекта.

2. Обратимый радиационно-диффузионный эффект в исследованных

<sup>1</sup> По-видимому, индукционный манометр дистанционного измерения может найти применение в исследованиях газовыделения полимеров в результате радиолиза.

<sup>2</sup> С другой стороны, процесс растворения ксенона в полиэтилене в стадии неравновесного состояния, по-видимому, ускоряется во время облучения. Такое явление наблюдалось нами, но подробно не исследовалось.

пределах мощностей доз находится в линейной зависимости от интенсивности излучения.

3. Для различных полимеров величина возрастания скорости диффузии при облучении различна. Так, проницаемость полиэтилена увеличивается в 10—15 раз, а политетрафторэтилена в 2 раза.

4. Увеличение проницаемости полимеров во время облучения связано с возрастанием диффузии газов в полимере, а не с ростом растворимости газа в полимере.

5. Ускорение диффузии газа в полиэтилене во время облучения больше для газа с большим атомным диаметром.

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

Поступила в редакцию  
31 III 1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский, В. И. Козин, Докл. АН СССР, 125, 1007, 1959.
2. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов, Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и измерений в народном хозяйстве и науке. Изд. АН СССР, 1953, стр. 182.
3. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высоко-молек. соед., 2, 221, 1960.
4. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высоко-молек. соед., 2, 230, 1960.

## INVESTIGATION OF DIFFUSION PROCESSES IN SOME POLYMERS. IV. REVERSIBLE CHANGES IN DIFFUSION CHARACTERISTICS DURING RADIATION

*N. S. Tikhomirova, Yu. M. Malinsky, V. L. Karpov*

### S u m m a r y

A study has been made of the diffusion of the monoatomic gases helium and xenon through polyethylene and polytetrafluoroethylene during irradiation by  $\text{Co}^{60}$ .

A reversible effect of the radiation on the diffusion rate of gases in polymers has been established; namely, during irradiation the gaseous permeability of the polymers sharply increases, after the radiation source has been removed the permeability assumes its former value.

The reversible effect in gas diffusion is observed both for structuring polymers (polyethylene) as well as destrukturizing ones (polytetrafluoroethylene). The large rise in the diffusion rate can not be explained by the temperature rise of the film during irradiation, the latter in the authors' experiments being responsible for not more than 1/6 of the measured effect.

The rise in the diffusion rate during irradiation differs for different polymers. Thus the permeability of polyethylene increases 10—15-fold, whereas for polytetrafluoroethylene the increase is twofold (on intensive irradiation at 700 r/sec). The reversible radiodiffusion effect depends linearly upon the dose energy within the limits investigated.

Special experiments have shown that the increase in permeability of the polymers during irradiation is associated with the increase in the rate of gas diffusion in the polymer but not with increase in solubility of the gas in the polymer.

The acceleration of gaseous diffusion in polyethylene during irradiation is greater for gases with large atomic diameters.