

УДК 541.64:532.72

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА
В ПОЛИМЕРНОМ ВЕЩЕСТВЕ*С. Г. Кирюшкин, Б. А. Громов*

Проницаемость полимерной пленки для газов определяется растворимостью, коэффициентом диффузии газа в полимерном веществе, а также наличием в реальном полимере микропустот и трещин. Последние играют особенно большую роль в кристаллических полимерах, из-за чего измерение коэффициентов диффузии газов мембранным методом становится ненадежным [1].

В данной работе для определения коэффициентов диффузии кислорода в твердом кристаллическом полипропилене (ПП) и полиэтилене (ПЭ) был использован метод радиотермолюминесценции (РТЛ).

Этот метод, предложенный Бубеном и Никольским [2, 3], основан на наблюдении формы кривой высвечивания термолюминесценции полимера, содержащего кислород. Как было показано [2, 3], с ростом концентрации растворенного в полимере кислорода уменьшается интенсивность β -максимума, расположенного в области температуры стеклования T_c и одновременно увеличивается интенсивность низкотемпературного γ -максимума. Таким образом, используя данный метод, удается работать с малым количеством вещества и достаточно тонкими пленками.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленный ПЭ высокого давления (плотность 0,92) и ПП марки «Моплен» ($M = 73\ 000$).

Пленки ПП прессовали в вакууме между полироваными металлическими пластинами при 220° и давлении $20\ \text{Г/см}^2$. Для получения мелкосферолитной структуры сосуд, содержащий пресс-форму, заполняли аргоном, вскрывали, и пластины, между которыми находились пленки расплава, погружали в жидкий азот. Для получения крупносферолитной структуры образцы медленно ($0,8\ \text{град/мин}$) охлаждали до 145° и выдерживали при этой температуре 3 часа, после чего охлаждали до комнатной температуры. Диаметр сферолитов в первом случае составлял $5-10\ \mu\text{m}$, во втором — $100-150\ \mu\text{m}$; толщина пленки (ПП) — $120-200\ \mu\text{m}$.

ПЭ использовали в виде пленки толщиной $130\ \mu\text{m}$.

Специальными опытами было показано, что интенсивность РТЛ исследуемых образцов пропорциональна толщине пленки по крайней мере до толщины $250-300\ \mu\text{m}$.

Исследуемые образцы выдерживали в вакууме ($10^{-3}\ \text{мм}$) в течение 1 часа при 90° для удаления из них растворенных газов. Затем пленки помещали в атмосферу кислорода ($300\ \text{мм}\ \text{рт. ст.}$), где они находились от 10 сек. до 5 мин. После этого пленки сразу же охлаждали до -196° и облучали на γ -источнике Co^{60} .

При разогреве облученных образцов ПЭ и ПП наблюдаются два максимума свечения: γ и β для ПП при -160 и -17° , а для ПЭ при -134 и -59° .

Молекулы кислорода, находящиеся в полимере, реагируют с активными частицами уже при низких температурах, что приводит к уменьшению числа частиц, превращение которых ответственно за свечение в β -максимуме [2, 3].

При данных условиях облучения интенсивность β -максимума обезгаженного полимера в 5—7 раз больше интенсивности β -максимума предельно насыщенного кислородом образца. Величина $I_0 - I_1$, где I_0 и I_1 — интенсивности β -максимума обезга-

женного образца и образца, выдержанного в атмосфере кислорода в течение t сек. соответственно, будет пропорциональна количеству кислорода, содержащегося в образце.

РТЛ регистрировали с помощью прибора «РТЛ-68», изготовленного в ИХФ АН СССР. Скорость разогрева образцов — 17 град/мин.

На рис. 1 приведены кривые РТЛ ПЭ для разного времени насыщения кислородом. В случае двухсторонней диффузии газа в пленку общее количество газа Q_t , растворившегося в пленке к моменту времени t , связано с

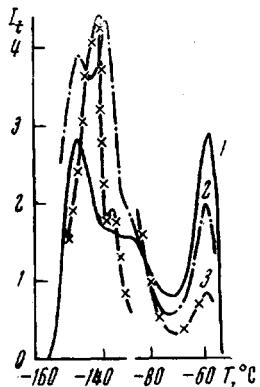


Рис. 1

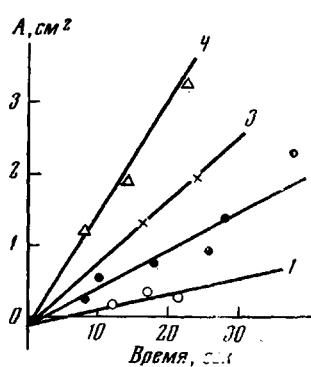


Рис. 2

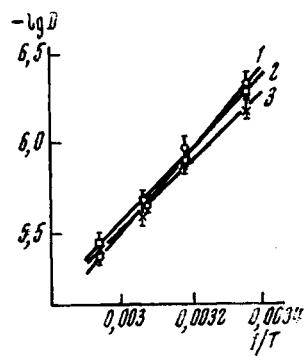


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость интенсивности РТЛ ПЭ от времени насыщения кислородом: 1 — 0; 2 — 8; 3 — 60 сек; т. насыщ. 25°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.; интенсивность РТЛ для образца 3 в области -160 — -100 ° уменьшена в 3 раза

Рис. 2. Изменение интенсивности β -максимума спектров ПЭ в процессе диффузии кислорода при 25° (1); 41° (2); 53° (3) и 67° (4).

$$A = -l^2 \left\{ 0,09 + \lg \left(1 - \frac{I_0 - I_t}{I_0 - I_\infty} \right) \right\} \cdot 10^4$$

Рис. 3. Зависимость $-\lg D$ от обратной температуры для диффузии кислорода в мелко- (1) и крупносферолитные образцы ПП (2) и ПЭ (3)

коэффициентом диффузии D , толщиной пленки l и общим количеством газа Q_∞ , растворяющегося за время $t = \infty$, следующей формулой [4]:

$$l^2 \left\{ 0,09 + \lg \left[1 - \frac{Q_t}{Q_\infty} \right] \right\} = -0,434 \pi^2 D t \quad (1)$$

Учитывая, что общее количество растворенного в полимере газа за время t пропорционально $I_0 - I_t$, формулу (1) можно записать следующим образом:

$$l^2 \left\{ 0,09 + \lg \left[1 - \frac{I_0 - I_t}{I_0 - I_\infty} \right] \right\} = -0,434 \pi^2 D t, \quad (2)$$

где I_∞ — интенсивность β -максимума образца, полностью насыщенного кислородом.

Как видно из рис. 2, в соответствии с теорией, экспериментальные точки в координатах $l^2 \left\{ 0,09 - \lg \left[1 - \frac{I_0 - I_t}{I_0 - I_\infty} \right] \right\} - t$ хорошо ложатся на прямую линию, из наклона которой вычисляется D . Измерение коэффициентов диффузии кислорода в ПП и ПЭ проводили в интервале температур 25—67°.

Опыты показали значительное различие в величинах D для образцов с различной надмолекулярной структурой. Так, при 25° коэффициент диффузии кислорода в мелкосферолитном образце равен $4,7 \cdot 10^{-7}$ см²/сек, в крупносферолитном образце — $6,6 \cdot 10^{-7}$ см²/сек, а в ПЭ — $5,3 \cdot 10^{-7}$ см²/сек.

Аналогичная разница наблюдалась в работе [5], где D измеряли методом проницаемости мембраны.

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента диффузии кислорода в ПП и ПЭ от температуры в координатах $-\lg D - 1/T$. Видно, что коэффициент диффузии подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации составляет $11 \pm 1,5$ и $8,7 \pm 1,2$ ккал/моль для диффузии кислорода в мелкосферолитном и крупносферолитном образцах ПП и $9,2 \pm 1,2$ ккал/моль в случае диффузии кислорода в ПЭ. Поскольку в растворении кислорода принимают участие только аморфные (дефектные) участки полимера, наблюдаемое различие в коэффициентах диффузии кислорода в мелко- и крупносферолитных образцах ПП свидетельствует о том, что подобные образцы отличаются не только размерами структурных образований, но и физическими свойствами незакристаллизованного вещества.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Г. Никольскому за консультации и помошь в работе.

Выводы

1. Измерены коэффициенты диффузии кислорода методом радиотермolumинесценции в образцах полиэтилена и полипропилена с различной надмолекулярной структурой.
2. Обнаруженное различие в коэффициентах диффузии кислорода в мелко- и крупносферолитных образцах полипропилена свидетельствует о различном характере незакристаллизованного вещества в этих образцах.
3. В интервале температур $25-67^\circ$ коэффициенты диффузии кислорода в мелко- и крупносферолитных образцах полипропилена, а также в полиэтилене равны $42,0 \cdot \exp\{-11\ 000 / RT\}$; $1,5 \cdot \exp\{-8700 / RT\}$; $2,0 \cdot \exp\{-9200 / RT\}$ см 2 /сек соответственно.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. З. П. Косовова, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., А9, 415, 1967.
2. В. Г. Никольский, И. И. Чхайдзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
3. В. Г. Никольский, Диссертация, 1966.
4. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 29.
5. А. Г. Савин, Т. К. Шапошникова, В. Л. Карпов, Т. И. Соголова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А10, 1584, 1968.

MEASUREMENT OF THE DIFFUSION COEFFICIENTS OF OXYGEN IN POLYMERIC SUBSTANCE

S. G. Kiryushkin, B. A. Gromov

Summary

The radiothermoluminescence method has been used for determination of the diffusion coefficients of oxygen in small- and large-spherulite polypropylene as well as in low-density polyethylene. The coefficients found are equal to $42 \exp(-11\ 000 / RT)$, $1,5 \exp(-8700 / RT)$, $2,0 \exp(-9200 / RT)$ cm 2 /sec, respectively.