

УДК 541.64:532.72

**ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ  
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

***В. А. Точин, Р. А. Шляхов, Д. Н. Сапожников***

Проведено измерение диффузионных параметров кислорода в ПЭ при 200–330° К. Методом радиотермолюминесценции определена энергия активации диффузии в интервале 140–150° К. Показано, что энергия активации диффузии кислорода постоянна во всем температурном интервале и не меняется при переходе через температуру стеклования. При сопоставлении результатов с данными о молекулярной подвижности матрицы элементарный акт переноса газа связан с конкретным видом движения цепи полизтилена.

Измерение диффузионных параметров полимерных материалов в широком температурном интервале представляет значительный интерес как с практической точки зрения, так и для выяснения механизма диффузионного процесса. Увеличение верхней границы температурного интервала непосредственных диффузионных измерений достигается для теплостойких полимеров при усовершенствовании традиционных [1] и при использовании новых методов [2]. Для изучения диффузионных процессов при низких температурах представляется перспективным применение косвенных методов, основанных на наблюдении взаимодействия стабилизированных при радиолизе активных частиц с диффундирующими молекулами [3, 4]. Известно, что реакции стабилизированных радикалов и ионов с растворенным кислородом происходят в области низких температур [5]. В работе [6] оценены параметры диффузии кислорода в ПС при 100–150° К посредством регистрации изменений спектров ЭПР в результате взаимодействия радикалов с кислородом. В настоящей работе исследованы возможности измерения диффузионных параметров кислорода в ПЭ при изучении закономерностей радиотермолюминесценции (РТЛ), которая, как известно, связана с рекомбинацией заряженных частиц [7].

Для непосредственного измерения диффузионных параметров использовали метод, основанный на регистрации газа, выделяющегося из наполненного газом образца в вакуумированную камеру. По количеству выделившегося газа определяли величину растворимости [2], а по зависимости скорости выделения газа от времени рассчитывали коэффициент диффузии при заданной температуре [8]. Описание экспериментальной установки дано в работах [2, 8]. Вакуумирование проводили при 110° К. Использованный в работе кислород содержал не более 0,2% примесей.

Для исследования РТЛ использована установка, состоящая из криостата, обеспечивающего постоянную скорость нагревания ( $10 \pm 0,5$  град/мин) в интервале 100–270° К, и светорегистрирующего устройства. Температуру образца регистрировали термопарой медь-константан с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Образцы в виде дисков диаметром 8 мм и толщиной 260 мкм перед облучением вакуумировали до  $10^{-2}$  тор, а затем насыщали кислородом при различных давлениях и быстро замораживали до 77° К. Облучение образцов проводили  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  до дозы 0,1 Мрад при 77° К.

Для приготовления образцов использовали ПЭ низкой плотности 15802-020 в виде пленки толщиной 28 мкм. Заготовки промывали эфиром, спиртом и сушили в вакууме. Затем сложенные в виде стопки заготовки прессовали при 120° С. Таким образом были получены однородные пленки толщиной от 20 до 400 мкм. Неравномерность толщины не превышала  $\pm 5\%$ .

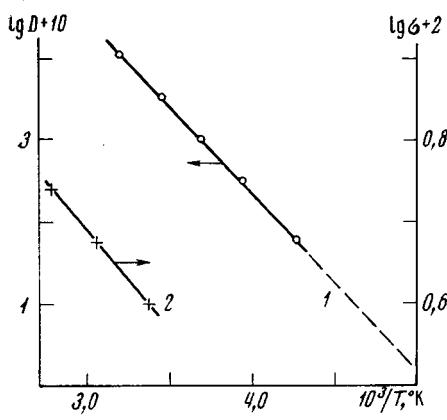


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии (1) и растворимости кислорода (2) в ПЭ от температуры

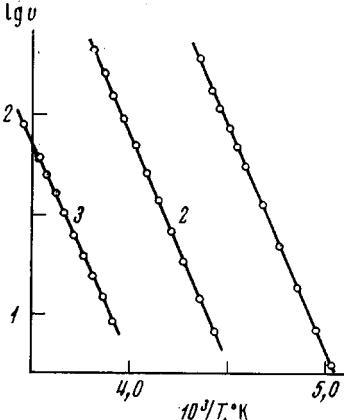


Рис. 2

Рис. 2. Начальные участки кривых выделения кислорода из пленок ПЭ толщиной 20 (1), 110 (2) и 380  $\mu\text{м}$  (3); скорость нагревания 10 град/мин

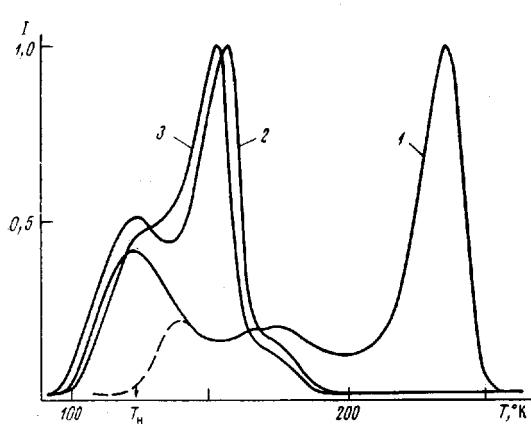


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости интенсивности РТЛ (отн. ед.) от температуры для образцов ПЭ, насыщенных кислородом при давлении 0 (1); 150 (2) и 500 тор (3); пунктиром показана кривая высвечивания образца, предварительно нагретого до температуры  $T_{\text{п}}$

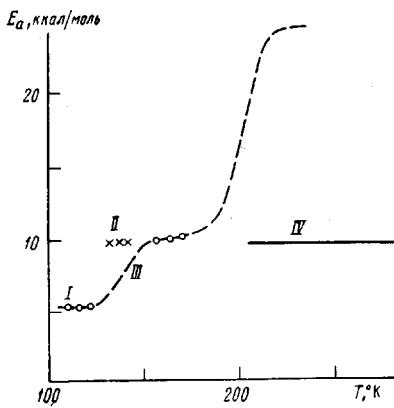


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость энергии активации  $E_a$  от температуры:

I — измерена по РТЛ вакуумированных образцов; II — по РТЛ кислородсодержащих образцов; III — зависимость энергии активации молекуллярной подвижности [10]; IV — по газовыделению

Анализ данных, представленных на рис. 1, показывает, что зависимость растворимости от температуры в интервале 290—360°К аппроксимируется законом  $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta H/RT}$  с параметрами:  $\sigma_0 = 0,2 \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{ат}$  и  $\Delta H = -960 \pm 80 \text{ кал/моль}$ . Увеличение коэффициента диффузии при повышении температуры от 200 до 330°К описывается зависимостью Аррениуса. Коэффициенты диффузии в интервале 240—330°К измеряли посредством регистрации скорости выделения кислорода из образцов при постоянной температуре. Кроме того, регистрировали зависимость скорости выделения газа от температуры при постоянной скорости нагревания в условиях установившегося (синусоидального) распределения газа по толщине образца. Увеличение скорости газовыделения на начальном участке этой зависимо-

сти обусловлено ростом коэффициента диффузии при повышении температуры. Полученные результаты для образцов различной толщины (рис. 2) показывают, что зависимость коэффициента диффузии от температуры подчиняется закону  $D=D_0 \exp(-E/RT)$  во всем исследованном интервале температур. Энергия активации постоянна в интервале 200–330° К и равна  $9,8 \pm 0,4$  ккал/моль. Значение предэкспоненциального фактора составляет  $6,8 \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Полученные значения диффузионных параметров достаточно хорошо согласуются с известными результатами для ПЭ [9]. Отличительной особенностью представленных результатов является расширение интервала измерений в область низких температур. При этом оказалось, что энергия активации диффузии кислорода не меняется при переходе через температуру стеклования ( $T_c \approx 235^\circ \text{ К}$ ).

На рис. 3 приведены кривые высвечивания (зависимость интенсивности РТЛ от температуры при постоянной скорости нагревания) образцов, содержащих различное количество растворенного кислорода. Форма кривых, в соответствии с результатами работы [5], зависит от концентрации кислорода. В присутствии кислорода исчезает пик в области стеклования ( $\sim 235^\circ \text{ К}$ ) и появляется новый, положение которого определяется давлением кислорода. Интенсивность «кислородного» пика велика по сравнению с другими, что позволяет выделить его и определить энергию активации методом начальных скоростей [10].

В этих опытах облученные образцы нагревали до заданной температуры  $T_n$  (рис. 3), охлаждали, а затем при повторном нагревании регистрировали зависимость интенсивности свечения от температуры. В области пиков свечения начальные участки этих зависимостей хорошо аппроксимируются законом  $I=I_0 e^{-E/RT}$ , что позволяет определить значение  $E$  в различных температурных интервалах. Результаты измерений представлены на рис. 4. Для образцов, не содержащих растворенного кислорода, полученные данные согласуются с результатами работы [10], где наблюдаемая энергия активации свечения связана с размораживанием молекулярной подвижности матрицы.

Начальные участки кривых высвечивания образцов, содержащих растворенный кислород, хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью в области кислородного пика. Энергия активации равна  $10 \pm 0,5$  ккал/моль и практически совпадает с энергией активации молекулярного движения в интервале 160–180° К (рис. 4).

При интерпретации полученных результатов мы исходили из известного положения о том, что РТЛ органических соединений, в том числе и полимеров, возникает при рекомбинации заряженных частиц, которая стимулируется молекулярной подвижностью матрицы [7]. Возникновение кислородного пика объясняется размораживанием молекулярной подвижности, в результате чего увеличивается коэффициент диффузии. Молекулы кислорода реагируют с заряженными частицами, что в конечном итоге приводит к появлению пика свечения [5]. Отметим, что при анализе кинетики рекомбинации можно ограничиться рассмотрением движения кислорода, а ионы рассматривать как неподвижные частицы. Действительно, из рис. 3 видно, что при реакции с кислородом гибнут все стабилизированные заряды, тогда как в отсутствие кислорода большая часть заряженных частиц рекомбинирует при значительно более высоких температурах.

В этом случае можно воспользоваться уравнением, полученным при анализе кинетики твердофазных реакций [11]

$$dc/dt = k_m [\text{O}_2] \ln(1 - k_i v^* c / k_i + k_m),$$

где  $c$  — концентрация ионов,  $k_m$  — частота перескоков молекул кислорода;  $k_i$  — константа скорости реакции кислорода с ионом при попадании молекулы кислорода в объем  $v^*$ , занимаемый ионом. Константа  $k_i$  характеризует специфику реакции кислорода с активными центрами. Учитывая, что

взаимодействие кислорода с разными активными частицами (радикалами и ионами) наблюдается в одном температурном интервале [5], можно полагать, что лимитирующей стадией рассматриваемого процесса является движение молекул кислорода, т. е.  $k_i \gg k_m$ . В этом случае уравнение приводится к виду

$$dc/dt = k_m [\text{O}_2] \ln (1 - v^* c)$$

Таким образом, температурная зависимость интенсивности люминесценции ( $I \approx -dc/dt$ ) на начальном участке, когда изменением концентрации кислорода и ионов можно пренебречь, определяется увеличением подвижности молекул кислорода с ростом температуры. Наблюданная энергия активации люминесценции является в этом случае энергией активации диффузии кислорода. Из рис. 4 видно, что эта величина совпадает с непосредственно измеренной энергией активации диффузионного процесса.

Полученные результаты показывают, что энергия активации диффузии кислорода в ПЭ практически постоянна в интервале 140—330° К. На этом основании можно заключить, что при рассмотрении механизма переноса не следует учитывать участие в элементарном акте многих степеней свободы. В противном случае, согласно теории активированных зон [12], эффективная энергия активации должна зависеть от температуры:  $E_{\text{eff}} = E - (f-1)RT$ , где  $f$  — число степеней свободы. Если элементарный акт переноса кислорода происходит с участием одной (или небольшого числа) степеней свободы, то естественна попытка связать перенос газа с конкретной формой молекулярной подвижности матрицы. Из сопоставления энергии активации диффузии кислорода с энергией активации молекулярного движения ПЭ (рис. 4) можно предположить, что перенос газа определяется молекулярной подвижностью, которая, по данным РТЛ, проявляется в интервале 160—180° С (γ-релаксация). Молекулярная природа γ-релаксации интерпретируется [13] как движение участков основной цепи полимера, размеры которых существенно меньше размера сегментов, ответственных за стеклование.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Капанин, С. А. Рейтлингер, О. Б. Леманик, Пласт. массы, 1972, № 1, 44.
2. В. А. Точик, Д. Н. Сапожников, Н. А. Клейменов, В. А. Самара, Сб. Карабецевые высокомолекулярные соединения, «Наука», 1976.
3. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1519, 1638, 1959.
4. С. Г. Кирюшкин, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., A14, 1715, 1972.
5. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
6. А. И. Михайлов, С. И. Кузина, А. Ф. Луковников, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 204, 383, 1972.
7. В. Г. Никольский, Диссертация, 1966.
8. В. А. Точик, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., A16, 605, 1974.
9. A. S. Michaels, H. J. Bissler, J. Polymer Sci., 50, 393, 413, 1961.
10. В. Г. Никольский, Г. И. Бурков, Химия высоких энергий, 5, 416, 1971.
11. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245, 1967.
12. P. M. Bärber, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
13. T. F. Schatzki, Polymer Preprints, 6, 646, 1964.