

УДК 541.64:546.21

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА*М. А. Багиров, Е. Я. Волченков, А. Т. Кулмев,
В. А. Осколонов*

Методом ИК-спектроскопии исследовано разрушение пленки полиэтилена под действием атомарного кислорода. Со временем действия атомарного кислорода толщина пленки изменяется по линейному закону. Характер изменений ИК-спектра указывает на то, что реакция полимерных цепей с атомами кислорода происходит на поверхности пленки, а ее результатом является разрыв связей С—С с образованием концевой альдегидной группы.

При обсуждении причин ионизационного старения полимерных диэлектриков было установлено, что наличие кислорода в газовой среде является необходимым условием их интенсивной эрозии электрическими разрядами [1]. Одно из возможных объяснений роли кислорода — деструктивное действие на полимерные диэлектрики атомарного кислорода, образующегося при электрических разрядах в кислородсодержащих газах [2]. С целью проверки этого предположения в данной работе методом ИК-спектроскопии были изучены структурные изменения полиэтиленовой (ПЭ) пленки под действием потока атомарного кислорода.

Атомарный кислород получали из молекулярного кислорода с помощью высоковольтного разряда при низком давлении. Для этого использовали один из вариантов трубы Вуда [3]. Атомарный кислород из разрядной трубы через напускную диафрагму откачивали в цилиндрическую ячейку, содержащую на шлифе две прямоугольные металлические рамки одинакового размера. Одну из них (алюминиевую) использовали в качестве держателя пленки-образца, а другую (из остеекловой молибденовой проволоки), с намоткой платиновой проволоки, — для определения плотности потока атомов кислорода методом каталитической рекомбинации на платине [4].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Оценку убыли материала пленки ПЭ под действием струи атомарного кислорода проводили по оптической плотности D полосы поглощения 4327 см^{-1} , относящейся к составному колебанию ($v_a + w + \delta$) групп CH_2 [5].

При этом согласно закону Ламберта — Бера $D_{4327} = \epsilon_{4327} c_s l = \epsilon_{4327} c_s$, где l — толщина пленки, ϵ_{4327} — коэффициент поглощения на одну группу $(\text{CH}_2)_2$, c_s — объемная концентрация этих групп, а c_s — их число, приходящееся на 1 см^2 пленки.

В опытах рамку с образцом устанавливали перпендикулярно оси диафрагмы. Ширину (y -координата) подбирали равной длине прямоугольного сечения луча спектрофотометра. Поскольку степень распада материала пленки была различна на участках, неодинаково удаленных от оси диафрагмы, величину D_{4327} определяли как функцию x -координаты рамки (при расположении сечения ИК-луча большей стороной параллельно оси y).

Платиновая намотка задерживала только часть атомов падающего на нее пучка. Поэтому величина измеряемого потока не совпадала с величиной потока атомов в пучке, выходящем из диафрагмы.

Коэффициент пропускания σ рамки с платиновой намоткой, равный отношению средних плотностей атомов кислорода в прошедшем j_{cp} и падающем $(j_0)_{cp}$ пучках, т. е. $\sigma = j_{cp}/(j_0)_{cp}$, определяли сравнением интенсивностей разрушения образцов, расположенных в одном случае с передней, а в другом — с задней (относительно диа-

фрагмы) стороны рамки. Этот коэффициент использовали для нахождения «истинной» (средней) плотности потока атомов кислорода по измеряемой: $(j_0)_{\text{ср}} = j_{\text{изм}} / (1 - \sigma)$.

Объектом исследования служила промышленная пленка ПЭ высокого давления толщиной $\sim 100 \text{ мкм}$.

Полученные экспериментальные данные доказывают способность атомарного кислорода эффективно вызывать разрушение пленки ПЭ, проявляющееся в постепенном уменьшении ее толщины. В ИК-спектрах образцов после действия атомарного кислорода значительных изменений не наблюдали независимо от времени экспозиции, в то время как толщина и оптическая плотность пленок D_{4327} значительно уменьшались со временем экспозиции. Эти

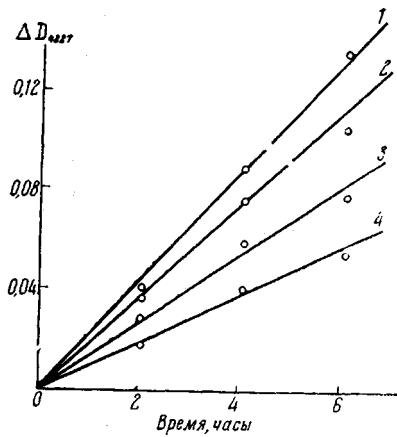


Рис. 1

Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы 4327 см^{-1} в зависимости от времени экспозиции пленки в струе атомарного кислорода с постоянной средней плотностью потока атомов $j_{\text{изм}} = 6,3 \cdot 10^{16} \text{ атом}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ при 37° на расстояниях от диафрагмы, равных 0 (1); 6 (2); 12 (3) и 18 мм (4)

Рис. 2. ИК-спектр стопки пленок ПЭ в области $1500-1800 \text{ см}^{-1}$. Образцы устанавливали вдоль потока атомов: 1 – исходный образец; 2 – образец, обработанный атомарным кислородом

факты показывают, что разрушение пленки (деструкция) под действием атомов кислорода происходит только на поверхности образца, находящейся в контакте с пучком.

Плотность потока атомов в поперечном сечении пучка будет, очевидно, убывающей функцией расстояния от оси диафрагмы. Поэтому можно ожидать, что интенсивность деструкции, зависящая от этой величины, изменяется по аналогичному закону. Действительно, зависимость $D_{4327}(x)$ для пленки, обработанной пучком атомарного кислорода, имеет «колоколообразный» вид с вершиной на оси струи ($x=0$).

На рис. 1 представлена зависимость уменьшения оптической плотности полосы 4327 см^{-1} относительно значения для исходного образца $\Delta D_{4327}(x, t) = D_{4327}(x, 0) - D_{4327}(x, t)$ от времени на разных участках пленки x . Эта зависимость линейна для каждого фиксированного x , т. е. скорость разрушения постоянна для каждого участка пленки * и определяется плотностью потока атомов, падающего на него. Таким образом, можно записать

$$\frac{dc}{dt} = \varphi j_0(x, y), \quad (1)$$

где коэффициент φ можно рассматривать как эмпирический параметр («выход»), определяющий число групп $(\text{CH}_2)_2$, удаленных в результате образования газообразных продуктов каждым атомом кислорода, попавшим на поверхность полимерной пленки.

Для определения φ по экспериментальным данным достаточно проинтерпретировать уравнение (1) по рабочей площади измерительной рамки и пе-

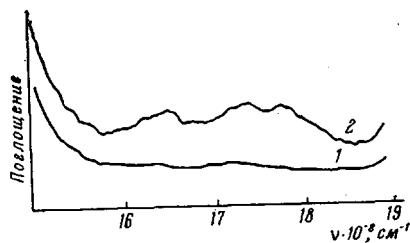


Рис. 2

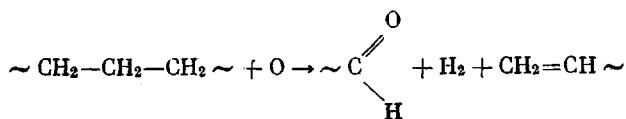
* Измеренный перепад температуры на образце был незначителен ($2-3^\circ$).

рейти к измеряемой оптической плотности. В результате получим

$$\Phi = \frac{1 - \sigma}{j_{\text{изм}} \varepsilon_{4327}} \int_0^{\infty} \dot{D}_{4327}(x) \frac{dx}{x_0}, \quad (2)$$

где x_0 — половина длины рабочей части рамки. Подставляя в уравнение (2) данные, полученные при минимальных плотностях потока (для уменьшения термического действия пучка), найдем, что $\Phi \approx 0,1$ групп $(\text{CH}_2)_2$ на атом кислорода (при 37°).

После обработки пленки ПЭ атомарным кислородом заметные изменения в ИК-спектре наблюдали только в области 1600 — 1800 см^{-1} (рис. 2). Карбонильное поглощение имеет максимумы при 1734 и 1776 см^{-1} , принадлежащие, по-видимому, альдегидам и перкислотам или ангидридам кислот [6]. Сравнимую с карбонильным поглощением интенсивность имеет полоса 1645 см^{-1} валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$. Образование альдегидов соответствует данным, полученным в работе [7] для реакции $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2$, и указывает на протекание реакции с разрывом связи $\text{C}-\text{C}$, что позволяет по аналогии написать



Соединение, соответствующее полосе 1776 см^{-1} , является, по-видимому, продуктом вторичных реакций окисления.

Институт физики
АН АзербССР

Поступила в редакцию
13 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикин, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
2. Y. Toriyama, H. Okamoto, M. Ikeda, I. Horii, Elektr. Insulat., 2, 83, 1967.
3. Г. Лукс, Экспериментальные методы неорганической химии, «Мир», 1965.
4. Г. К. Лавровская, В. Е. Скурат, В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, Докл. АН СССР, 117, 641, 1957.
5. J. R. Nielson, A. H. Woollett, J. Chem. Phys., 26, 1391, 1957.
6. А. Л. Гольденберг, Л. И. Тарутина, Т. П. Фраткина, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 118.
7. Л. И. Авраменко, Р. В. Колесникова, Г. И. Савицкая, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 976.