

УДК 541.64:532.72

**ДИФФУЗИЯ ГАЗОВ ВО ФТОРПОЛИМЕРАХ
ДО И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ**

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

Исследована диффузия и растворимость аргона в политрифторэтилене и сополимере тетрафторэтилена с винилиденфторидом до и после облучения (в вакууме 10^{-5} тор) γ -излучением Co^{60} различными дозами. Пленки фторполимеров готовили из растворов с последующим удалением растворителя. Измерение диффузии проводили манометрическим методом. Измерены температурные зависимости проницаемости P , диффузии D и растворимости аргона во фторполимерах σ . Установлено, что по величинам энергии активации диффузии, энталпии и энтропии растворения газов и D_0 исследованные фторполимеры близки к ПВХ. Облучение пленок приводит к экстремальным значениям коэффициента растворимости и минимумам величин P и D на дозной кривой в области 200–300 Мрад, свидетельствующим о протекании во фторполимерах конкурирующих процессов структурирования и деструкции, аморфизации, образования ненасыщенности.

Настоящая работа посвящена исследованию диффузии одноатомных газов в сополимере тетрафторэтилена с винилиденфторидом (сополимер) и политрифторэтилене (ПТФЭ) до и после облучения ионизирующим излучением; сведений о диффузационных константах в необлученных и облученных фторопластах относительно мало [1, 2].

Фторполимеры в виде порошка растворяли в предварительно перегнанном ацетоне; концентрация растворов составляла для сополимера 7 вес. %, для полимера трифторэтилена – 3 вес. %. Растворы фильтровали через стеклянные фильтры № 2 и заливали в стеклянные кольца, дном которых служил целлофан. Сверху кольца накрывали фильтровальной бумагой и помещали их на уравнительные столики, установленные строго горизонтально. Пленкообразование происходило на воздухе под вытяжным шкафом при комнатной температуре. Сушку пленок до постоянного веса производили в вакуум-сушилке с регулируемым обогревом.

Толщина пленок из сополимера составляла 120–130 мкм, из политрифторэтилена – 300 мкм.

Облучение (Co^{60}) пленок производили в вакууме 10^{-5} тор в стеклянных ампулах при постоянной мощности дозы 0,75 Мрад/час. Измерения констант проницаемости P фторопластов, диффузии D и растворимости σ гелия и аргона в пленках при различных температурах до и после облучения производили манометрическим методом на установке, описанной в работе [3].

Результаты измерения P , D и σ во фторполимерах для гелия и аргона при различных температурах представлены в табл. 1.

На основании результатов температурных исследований были рассчитаны энергия активации диффузии E_D , теплота ΔH и энтропия ΔS растворения (смешения) аргона в необлученных фторполимерах (табл. 2). Для сравнения приведены также данные, ранее полученные для других полимеров [3].

Видно, что энергия активации диффузии аргона в исследованных полимерах имеет наибольшее значение для ПЭ, наименьшее — для фтор- и хлорсодержащих полимеров. Судя по величине E_D , можно предположить, что по энергии межмолекулярного взаимодействия исследованные фторополимеры близки к ПВХ.

По величинам теплоты и энтропии растворения аргона сopolимер и полимер трифтотретилен тоже приближаются к ПВХ и значительно отличаются от ПТФЭ и других исследованных полимеров. Для сравнения в табл. 2 приведены теплоты и энтропии растворения аргона в других полимерах [3]. Эти величины в сopolимере и полимере трифтотретиена имеют наибольшие значения, в ПТФЭ — наименьшие. Сравнительно высокие значения ΔS для этих фторополимеров указывают на относительно высокую гибкость их цепей.

В ряду представленных в табл. 2 полимеров наблюдается симбатное изменение ΔH и ΔS при переходе от одного полимера к другому [3]. Так, у сopolимера наблюдаются наибольшие величины ΔS и ΔH , у ПТФЭ оба показателя наименьшие в названном ряду. Поскольку величина энергии взаимодействия молекулярных цепей зависит от их расположения, конфигурации, а следовательно, и от числа микросостояний системы, то наблюдаемая симбатность изменения энталпии и энтропии смешения является закономерной.

В табл. 2 приведены также литературные данные [4] о молярной когезии ПЭ, ПВХ и ПТФЭ, характеризующие степень межцепного взаимодействия в этих полимерах. Такие данные для фторводородсодержащих полимеров отсутствуют. Но поскольку по величинам D_0 и E_D эти полимеры близки к ПВХ, можно принять, что величина молярной когезии находится в области 2000–3000.

Рис. 1. Зависимость между $\lg D_0$ и энергией активации диффузии аргона в полимерах:

1 — сopolимер, 2 — политетротретилен, 3 — ПВХ, 4 — ПТФЭ, 5 — полiamид 54/10, 6 — метилполиполиамид, 7 — ПЭ

нам D_0 и E_D эти полимеры близки к ПВХ, можно принять, что величина молярной когезии находится в области 2000–3000.

Ранее [3] при исследовании диффузии газов в ряде полимеров было показано, что величины $\lg D_0$ и E_D связаны между собой линейной зависимостью

$$\lg D_0 = -9,0 + 0,72E_D$$

Данные, полученные при диффузии аргона во фторводородсодержащих полимерах, также укладываются на эту прямую (рис. 1). Это позволяет предположить, что величины энергии межмолекулярного взаимодействия цепей полимеров можно качественно оценить по значению D_0 : наибольшим значениям E_D соответствуют малые значения D_0 .

При облучении ионизирующими излучением фторводородсодержащих полимеров идут реакции отрыва атомов фтора и водорода, деструкции макромолекул, а также реакции межмолекулярного сшивания, которым предшествует разрыв связей C—H и C—F [5]. Эти процессы приводят к изменению всех диффузионных констант. Так, при облучении дозой 500 Мрад понижается коэффициент диффузии аргона в полимере трифтотретиена, измеренный при 368° К, в ~3 раза, а константа растворимости возрастает почти вдвое (рис. 2, а). В сopolимере при этой дозе происходят более глубокие изменения, чем в полимере трифтотретиена, в результате которых константы P , D и σ изменяются в 5 раз (рис. 2, б).

Понижение скорости диффузии аргона в исследованных фторопластах с ростом дозы облучения объясняется влиянием структурной сетки, образующейся в них при облучении в результате межмолекулярного сшивания.

Таблица 1

Проницаемость пленок, диффузия и растворимость газов во фторполимерах при различных температурах

Материал	T, °К	Гелий			Аргон		
		P·10 ¹⁷ , м ³ /м ² сек м/Па	D·10 ¹¹ , м ² /сек	σ·10 ⁶ , м ³ /м ² /Па	P·10 ¹⁷ , м ³ /м ² сек м/Па	D·10 ¹¹ , м ² /сек	σ·10 ⁶ , м ³ /м ² /Па
Сополимер	298	2,3	1,4	2,10	0,1	6,1	0,16
	333	8,8	2,0	4,40	0,9	1,6	0,56
	368	28,5	4,0	7,10	4,1	2,0	2,05
	298	—	—	—	0,2	1,6	0,13
	333	—	—	—	1,7	4,8	0,36
ПТФЭ	368	—	—	—	6,9	12,0	0,57

Таблица 2

Коэффициенты диффузии D_0 и энергии активации диффузии, а также величины ΔH и ΔS для систем аргон – полимер

Материал	D·10 ¹¹ , м ² /сек	D ₀ *·10 ¹² , м ² /сек	E _D , кал/моль	Мольная когезия на 5 Å, кал [4]	ΔH, ккал/моль	ΔS при 20° и 760 тор ккал/моль· град
Сополимер	1,14	2,75	2000	—	10,27	+16,15
Полимер трифтор- этилена	1,60	1,1	3300	—	7,50	+8,35
ПВХ	0,44	66	3500	2600	7,90	+7,41
ПЭ	2,40	0,38·10 ⁸	120000	1000	5,50	+4,70
Полиамид 54/10 –NH(CH ₂) ₅ CO· ·NH(CH ₂) ₆ NCO· ·(CH ₂) ₄ CO]NH–	0,04	810	6100	5800	6,00	+2,52
Метилолполиамид 2/10 –N(CH ₂) ₅ CO– CH ₂ OH	0,07	5300	6100	5800	5,40	+1,91
ПТФЭ	0,13	3,20	5200	—	1,60	-1,84

* Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

ния [5]. Образование сетки уменьшает подвижность полимерных цепей. Перемещение молекул газа внутри полимера с такими связями связано с преодолением более высокого потенциального барьера, чем до образования связей. Поэтому энергия активации диффузии аргона в облученных сравнительно большими дозами фторполимерах возрастает по сравнению с первоначальными значениями: для сополимера – в 1,8 раза при дозе 1400 Мрад, для полимера трифторэтилена – в 1,2 раза при дозе 700 Мрад (табл. 3). При этом возрастает и D_0 , но значительно в большей степени, чем E_D . Это обстоятельство отмечено нами также для систем аргон – облученные полиамиды и полиэтилен [1].

Зависимость между $\lg D_0$ и E_D для диффузии аргона через облученные полимеры и фторполимеры линейна

$$\lg D_0 = -10,5 + 0,7E_D,$$

подобно аналогичной зависимости, представленной выше для системы газ – необлученные полимеры [3, 6].

Изменение энтропии растворения аргона во фторполимерах при облучении свидетельствует о глубоком протекании в полимерах необратимых

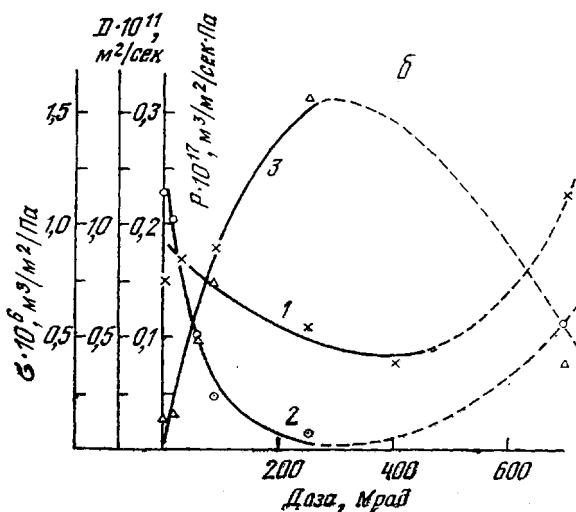
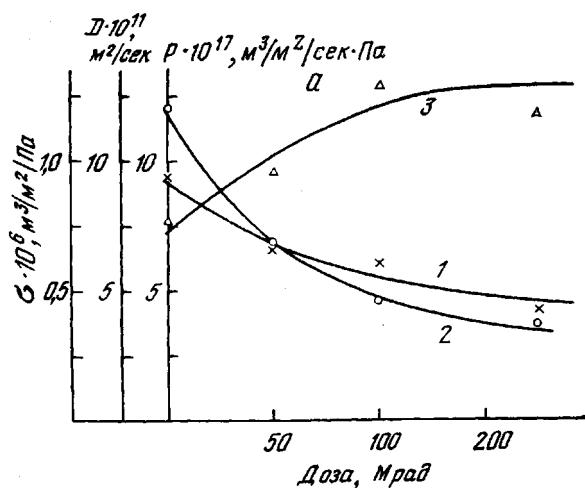


Рис. 2. Зависимость констант проницаемости (1), диффузии (2) и растворимости (3) аргона в полиглифторэтилене (а) и сополимера (б) от дозы облучения

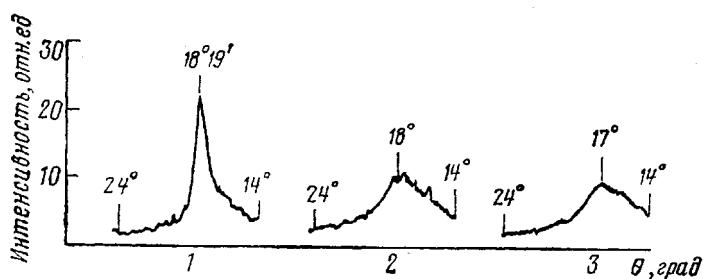


Рис. 3. Зависимость относительной высоты пиков дифракции для полиглифторэтилена от дозы: 1 – необлученный образец; 2 – образец, облученный дозой 400 Mrad, 3 – 800 Mrad

процессов радиолиза, аналогично описанным для ПЭ и полиамидов [1]. Так, в случае сополимера ΔS системы падает на порядок при дозе 1400 $Mrad$ (табл. 3). Это обусловлено тем, что в результате снижения гибкости цепей вероятность обмена местами между атомами сорбирующегося газа и сегментами цепей полимера тоже уменьшается. В случае полимера трифторэтилена такое влияние не обнаруживается, вероятно, потому что энтропию системы измеряли после облучения дозой 700 $Mrad$, при которой протекающие во фторполимерах (паряду с межмолекулярным сшиванием) процессы деструкции и образования ненасыщенности

Таблица 3

Энергия активации диффузии, энталпия и энтропия растворения аргона
во фторсодержащих полимерах до и после облучения

Материал	Доза, $Mrad$	E_D , ккал/моль	$D_0 \cdot 10^{12}$, $m^2/\text{сек}$	ΔH , ккал/моль	ΔS , ккал/моль· $grad$
Сополимер	0	2,0	2,75	10,3	16,7
	1400	3,7	5,0	4,8	1,8
Политрифторэтилен	0	3,3	1,1	7,5	1,4
	700	3,9	7,60	5,1	2,0

[5] способствуют сильному увеличению растворимости газов в полимере (рис. 2).

Исследованиями методом дифракции рентгеновских лучей в сополимере и полимере трифторэтилена установлено понижение с дозой облучения кристаллической составляющей, которая практически исчезает при дозах порядка $10^2 Mrad$ (рис. 3). Аморфизация также приводит к увеличению растворимости газов в полимере. Поэтому названные выше процессы оказывают конкурирующее влияние на величину энтропии смешения.

В облученных пленках фторопластов наблюдается эффект последействия, аналогично установленному ранее при диффузии одноатомных газов в ПЭ и полиамидах [1]. После нагревания облученных пленок фторсодержащих полимеров наблюдается значительное понижение величин P и D аргона по сравнению с соответствующими значениями до прогревания. Так, например, значения констант P и D аргона через пленки политрифторэтилена, облученные дозой 700 $Mrad$ (при 25° С), составляли до прогревания: $P=0,22 \cdot 10^{-17} m^3/m^2/\text{сек} \cdot Pa$, $D=0,62 \cdot 10^{-11} m^2/\text{сек}$ и после прогревания в течение 1 часа при 70° С: $P=0,045 \cdot 10^{-17} m^3/m^2/\text{сек} \cdot Pa$, $D=0,24 \cdot 10^{-11} m^2/\text{сек}$.

По-видимому, причина понижения значений P и D аргона в результате термообработки облученных пленок заключается в существовании в этих пленках свободных радикалов, взаимодействие которых (с образованием новых поперечных связей) ускоряется при повышении температуры.

Таким образом, результаты исследования показали, что политрифторэтилен и сополимер близки к ПВХ по величинам энергии активации диффузии, D_0 , теплоте и энтропии растворения аргона до и после облучения ионизирующими излучением; в области доз $10^2 Mrad$ наблюдается максимум значений σ и минимум P и D в результате протекания конкурирующих процессов радиолиза. Прогреванием облученных пленок достигается удаление возможных постэффектов радиолиза.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
24 II 1978

Литература

1. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 2, 9, 1960.
 2. А. Г. Савин, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Пласт. массы, 1972, № 2, 3.
 3. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 2, 221, 1960.
 4. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Кугайгородский, Ж. физ. химии, 27, 1217, 1953.
 5. Н. И. Большакова, Н. С. Тихомирова, В. И. Серенков, Г. И. Залкинд, Н. Н. Придатчина, Высокомолек. соед., A16, 1913, 1974.
 6. R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
-

DIFFUSION OF GASES IN FLUOROPOLYMERS BEFORE AND AFTER IRRADIATION

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

Summary

The diffusion and solubility of argon in polytrifluoroethylene and copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride have been studied before and after the irradiation (in vacuo of 10^{-5} Torr) by different doses of Co^{60} gamma radiation. Fluoropolymers films have been made of solutions with following removal of solvent. The diffusion has been measured by the manometric method. The temperature dependences of permeability P , diffusion D and solubility σ of argon in fluoropolymers have been measured. It has been found that according to the values of diffusion activation energy, the enthalpy and entropy of dissolving of gases and D_0 , the fluoropolymers investigated are close to PVC. Irradiation of films leads to the extremal values of solubility coefficient and the minima of the values P and D at the dose curve in the region of 200–300 Mrad testifying the presence in fluoropolymers of the competing processes of structurization and destruction, amorphization and the formation of unsaturation.
