

УДК 541.64:543.943:543.422.27

## ЭПР-ТОМОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ДИФФУЗИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

**Якимченко О. Е., Гальцева Е. В., Дегтярев Е. Н.,  
Лебедев Я. С.**

Рассмотрены возможности ЭПР-томографии при исследовании диффузионного окисления полимеров на примере реакции  $R^+ + O_2 \rightarrow RO_2^+$ . Проверена применимость модели «фронтальной диффузии» кислорода при пострадиационном окислении ПТФЭ. Обнаружена зависимость пропицаемости от дозы  $\gamma$ -облучения.

При окислении твердых полимеров часто лимитирующей стадией становится диффузия кислорода. В работах [1, 2] показано, что процесс окисления при этом может осуществляться в «мембранном» режиме [1] или режиме «фронтальной диффузии» [2], когда скорость процесса определяется пропицаемостью прореагировавшей части образца. Однако измерение только усредненных по пространственным координатам концентраций или скоростей реакции не позволяло детально изучить такие процессы, в частности возможную роль негомогенной структуры аморфно-кристаллических полимеров.

Такую возможность открывает развивающийся в настоящее время метод ЭПР-томографии, основанный на регистрации спектров ЭПР в неоднородных магнитных полях [3]. Получаемое в методе пространственное разрешение позволяет непосредственно наблюдать за положением и перемещением реакционного фронта и контролировать его ширину. В данной работе этим методом изучена кинетика пострадиационной реакции  $R^+ + O_2 \rightarrow RO_2^+$  в ПТФЭ в условиях, когда процесс должен протекать в «мембранном» режиме: большой размер образца, большие (по сравнению с концентрацией растворенного кислорода) концентрации алкильных радикалов.

Реакцию проводили при действии кислорода воздуха и атмосферном давлении ( $P_{O_2} \approx 150$  мм рт. ст.) в условиях равнодоступности всей поверхности образца. Для того чтобы упростить анализ экспериментальных результатов, использовали образцы ПТФЭ в форме пластинок размером  $0,3 \times 1,0 \times 1,5$  см<sup>3</sup>, так что процесс окисления в результате диффузии кислорода с поверхности с хорошей точностью можно было считать одномерным. Использовали промышленный ПТФЭ (ГОСТ 10007-72). После предварительного вакуумирования при 250° образцы облучали на  $\gamma$ -источнике  $^{60}Co$  при комнатной температуре дозой от 5 до 150 Мрад. Реакцию проводили при нагревании в термостате вне резонатора в области температур от 20 до 150°, когда, по данным работы [4], обратной реакцией распада перекисных радикалов можно пренебречь. Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре ERS-221 производства Центра научного приборостроения АН ГДР (разработан совместно с ИХФ АН СССР).

Для создания градиента магнитного поля использовали встречные катушки Гельмгольца, помещенные в зазор между полюзирующими магнитами. Образец закрепляли в гoniометре в резонаторе таким образом, чтобы градиент магнитного поля был направлен вдоль короткого ребра пластиинки. В реакции  $R^+ + O_2 \rightarrow RO_2^+$  параметрами являются как продукт, так и исходное соединение. Для получения изображения реакционного фронта необходимо получить пространственное распределение одного из них. Отдельно распределение радикала  $RO_2^+$  можно получить, воспользовавшись сильным различием коэффициентов формы сигналов  $R^+$  и  $RO_2^+$ : протяженность спектра радикала  $R^+$  в однородном поле (~250 Гц) в 6–7 раз больше протяженности спектра  $RO_2^+$  ( $\Delta H_0 \approx 20$  Гц). Для этого нужно выбрать величину градиента так, чтобы протяженность спектра  $R^+$  в неоднородном поле была в ~1,5 раза больше протяженности спектра  $RO_2^+$  в однородном поле, т. е. алкильные радикалы давали широкую фоновую линию, а для перекисных

радикалов выполнялось условие хорошего спектроскопического разрешения. При толщине образца 0,3 см оптимальный градиент  $dH/dx \approx 400$  Гс/см.

Спектр ЭПР в неоднородном магнитном поле вида  $H = H_0 + ax$ , ( $H$  и  $ax$  – соответственно однородная и зависящая от расстояния  $x$  составляющие магнитного поля, а  $dH/dx = \text{const} = a$ ) представляет собой производную  $F'(H)$  свертки функций  $F(H)$

$$F(H) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_0(H - H^*) n(H^*) dH^*$$

Здесь  $H^* = H_0 - ax$ ,  $f_0(H - H_0)$  – форма линии парамагнитных центров в однородном поле;  $n(H^*)$  – функция распределения спиновых пакетов во внешнем неоднородном поле  $n(H^*) = a^{-1}n(x)$ , где  $n(x)$  – функция распределения парамагнитных центров вдоль  $x$ . В соответствии с моделью фронтальной диффузии можно считать, что в заданный момент радикалы  $\text{RO}_2^\cdot$  равномерно распределены в слоях протяженностью от  $x_1$  до  $x_2$  и от  $x_3$  до  $x_4$  с двух сторон образца, а в области от  $x_2$  до  $x_3$  радикалы  $\text{RO}_2^\cdot$  отсутствуют. В этом случае функция распределения радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$  будет иметь вид

$$n(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < x_1, x > x_4 \\ \frac{N}{x_4 - x_1} & \text{при } x_1 \leq x \leq x_2, \\ & x_3 \leq x \leq x_4 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $N$  – полное число радикалов в образце.

С учетом выражения (1)

$$F(H) = \frac{N}{a(x_2 - x_1)} \int_{H_1}^{H_2} f_0(H - H^*) dH^* + \frac{N}{a(x_4 - x_3)} \int_{H_3}^{H_4} f_0(H - H^*) d(H^*),$$

регистрируемый сигнал (ЭПР-топограмма) имеет вид

$$\begin{aligned} F'(H) = & \frac{N}{a(x_2 - x_1)} [f_0(H - H_2) - f_0(H - H_1)] + \\ & + \frac{N}{a(x_4 - x_3)} [f_0(H - H_4) - f_0(H - H_3)] \end{aligned} \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что вид томограмм  $F'(H)$  формируется четырьмя линиями. Если линии не перекрываются, то, согласно (2), положение первого и четвертого пиков точно соответствует границе образца, (протяженность образца  $L = x_4 - x_1$ ), а второго и третьего – положению реакционного фронта (протяженность диамагнитной полости  $l = x_3 - x_2$ ). Форма пиков при этом соответствует виду кривой поглощения радикала в однородном поле, а интенсивность  $F'_{\max}$  пропорциональна линейной плотности частиц в слое

$$F'_{\max} = \frac{2N}{a(x_2 - x_1) \Delta H_0 \pi \sqrt{3}} \quad (\text{для лоренцевой формы})$$

$$F'_{\max} = \frac{2N}{a(x_2 - x_1) \Delta H_0 \sqrt{\pi}} \quad (\text{для гауссовой формы})$$

На рис. 1 приведена серия экспериментальных томограмм  $F'(H)$ , отражающих изменение пространственного распределения радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$  при  $150^\circ$  в ходе диффузии кислорода в образец ПТФЭ, облученного дозой 22 Мрад. Видно, что при оптимальном градиенте происходит частичное перекрывание пиков. Чтобы определить положение фронта, мы рассчитали по формулам (2) вид томограммы при различных величинах  $l$  и построили калибровочные графики, связывающие измеряемые в эксперименте параметры с истинной величиной  $l$ . На рис. 2, а приведен вид

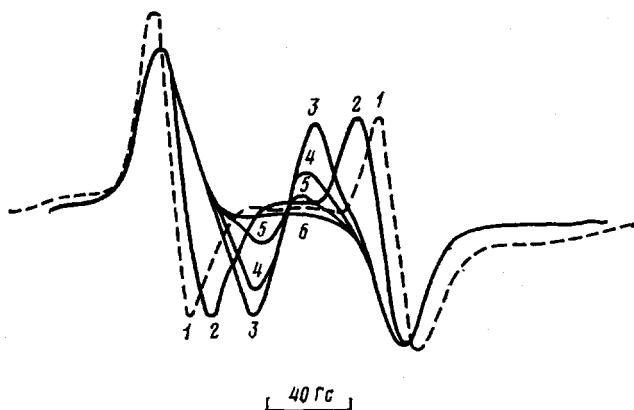


Рис. 1. ЭПР-томограммы для образования перекисных радикалов  $\text{RO}_2^{\cdot}$  в  $\gamma$ -облученном (22 Мрад) в вакууме ПТФЭ при 150°. Продолжительность реакции 0,5 (1), 1,5 (2), 5,5 (3), 7,7 (4), 8,5 (5) и 9,5 ч (6)

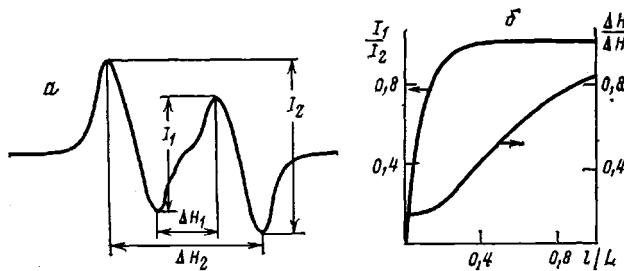


Рис. 2. Калибровочные кривые для определения размера диамагнитной полости: а – типичный экспериментальный спектр и измеряемые параметры, б – зависимость измеряемых параметров от величины  $l/L$

типового спектра ЭПР в неоднородном поле и обозначены его параметры, а на рис. 2, б дан калибровочный график, отражающий зависимость расщепления между пиками и соотношения их интенсивностей от величины  $l/L$ , рассчитанной для случая одномерного процесса при толщине пластиинки 0,28 см, градиенте  $dH/dx=350$  Гс/см с числовым вводом экспериментально полученной формы линии радикала  $\text{RO}_2^{\cdot}$  в однородном поле.

Из рис. 2 видно, каким способом можно, пользуясь томограммой  $F'(H)$ , измерять величину  $l$  как при малых значениях  $l/L$ , так и при значениях, близких к единице. Из приведенных графиков следует, что величину  $l$  из спектров можно определять с точностью до 20–30 мкм. В случае одномерного процесса соотношение интенсивностей в начале процесса постоянно и равно единице. Положение пиков вначале меняется, а в конце не чувствительно к величине  $l$ . Из экспериментальных томограмм видно, что после образования фронта пики, соответствующие его положению, перемещаются параллельно самим себе, что и следовало ожидать. Однако форма томограммы несколько искажена из-за наложения сигнала радикала  $\text{R}^{\cdot}$ , особенно в левой ее части. Это приводит к отклонению от теоретических соотношений интенсивностей компонент. Поправочный коэффициент можно рассчитать из соотношения интенсивностей в начальный момент времени и приближенно считать его постоянным в ходе реакции. На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость величины  $l$  от времени, найденная из томограмм на рис. 1 с  $\alpha=1,52$ .

Кинетическое описание процесса, протекающего в мембранным режиме в соответствии с моделью фронтальной диффузии, дает следующее выражение для удельной скорости реакции:

$$w' = [\text{R}^{\cdot}] \frac{dx}{dt},$$

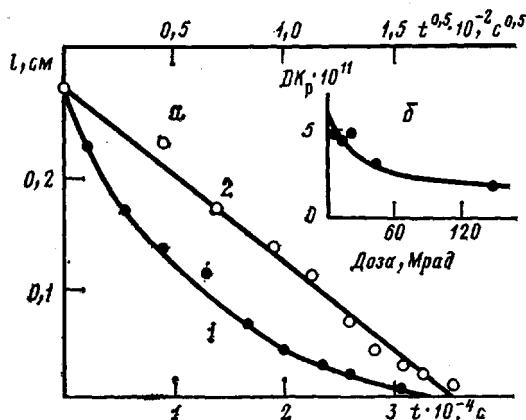


Рис. 3. Зависимость расстояния (а) между встречными фронтами диффузии  $l$  от времени, измеренная по томограммам, приведенным на рис. 1, при  $150^\circ$  (1), ее аноморфоза в координатах  $l-t^{0,5}$  (2) и зависимость проницаемости  $DK_p$  (размерность  $\text{см}^3 \cdot (\text{NTP}) \cdot \text{см}^2 / \text{см}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{мм}$  рт. ст.) при  $100^\circ$  от дозы  $\gamma$ -облучения (б)

где  $x$  — координата фронта. Поскольку скорость реакции равна потоку кислорода, то

$$[\text{R}^\cdot] \frac{dx}{dt} = D \frac{d[\text{O}_2]}{dx},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии кислорода. В работе [2] априори предполагается, что

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dx} = \frac{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]_x}{x} \approx \frac{[\text{O}_2]_0}{x}$$

В этом случае получаем

$$x = \left( 2D \frac{K_p P_{\text{O}_2}}{[\text{R}^\cdot]_0} t \right)^{0,5}, \quad (3)$$

где  $K_p$  — константа растворимости Генри,  $x = (L-l)/2$ .

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость величины  $l$  от времени и ее аноморфоза в координатах  $l-t^{0,5}$ . Кинетическая кривая с хорошей точностью спрямляется в выбранных координатах, что подтверждает правильность кинетического описания процесса, в том числе и предполагаемый вид пространственного распределения кислорода по образцу. Применимость модели фронтальной диффузии для описания пострадиационного окисления полимеров нетривиальна, особенно в аморфно-кристаллических полимерах. Можно было бы ожидать, что диффузия кислорода будет в первую очередь протекать по внутренним трещинам или каналам и лишь затем кислород будет вступать в реакцию в кристаллических областях. При таком механизме на томограммах на рис. 1 можно было бы заметить не только смещение фронта, но и последующий рост концентрации радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$  в слоях, расположенных ближе к поверхности, где часть алкильных радикалов еще не успела прореагировать. Поскольку такого роста не происходит, можно заключить, что в полимере не существует системы связанных «пустот» большой протяженности, по которым могло бы происходить преимущественное проникновение газа. С другой стороны, полное превращение радикалов  $\text{R}^\cdot$  в  $\text{RO}_2^\cdot$  свидетельствует об отсутствии кристаллических областей большой протяженности, в которых диффузия  $\text{O}_2$  была бы заторможена.

Таким образом, результаты эксперимента свидетельствуют о том, что в отношении макродиффузионного процесса  $\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^\cdot$  ПТФЭ проявляет себя как гомогенный полимер. Из данных рис. 3 и значений начальной концентрации  $[\text{R}^\cdot]_0$  в соответствии с выражением (3) можно рассчитать величину проницаемости. На рис. 3, б приведены значения проницаемости, измеренные при  $100^\circ$  для различных доз  $\gamma$ -облучения. Абсолют-

ная величина проницаемости близка к значению, полученному по методике [5], и согласуется с результатами [4]. Обнаружена зависимость проницаемости от дозы  $\gamma$ -облучения, которая может быть обусловлена сложным характером зависимости структуры полимера от дозы. Автором работы [6] было показано, что при дозах до 500 Мрад наблюдается рост, а при больших дозах — падение степени кристалличности ПТФЭ.

Таким образом ясно, что ЭПР-томография — эффективный метод исследования диффузионного окисления полимеров. Применение его позволило непосредственно проследить за пространственным распределением радикалов  $RO_2^{\cdot}$  и проверить применимость модели фронтальной диффузии кислорода при пострадиационном окислении ПТФЭ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 3, с. 522.
2. Гладышев Г. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1257.
3. Якимченко О. Е., Лебедев Я. С. Хим. физика, 1983, т. 2, № 4, с. 445.
4. Цветков Ю. Д., Лебедев Я. С., Воеводский В. В. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 10, с. 1519.
5. Точин В. А., Сапожников Д. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 605.
6. Fischer W. K. J. Ind. Irradiat. Technol., 1983, v. 1, № 2, p. 105.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8.I.1985

#### ESR TOMOGRAPHY AS A METHOD OF STUDY OF DIFFUSIONAL OXIDATION OF POLYMERS

Ya'kimchenko O. Ye., Gal'tseva Ye. V., Degtyarev Ye. N.,  
Lebedev Ya. S.

#### S u m m a r y

The possibilities of ESR tomography for the study of diffusional oxidation of polymers for  $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$  reaction are discussed. The applicability of the «frontal diffusion» of oxygen model during postradiation oxidation of PTFE is checked. The dependence of permeability on the dose of  $\gamma$ -irradiation was shown.