

УДК 661.728.82.01:53

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ СФЕРОЛИТОВ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК

*З. П. Косовова, С. А. Рейтлингер*

Изучение газопроницаемости полипропиленовых пленок представляет большой интерес в связи с широким использованием полипропилена для изготовления упаковочных материалов и антикоррозийных покрытий. Полипропиленовые пленки, по сравнению с пленками из других полиолефинов, характеризуются относительно малой газопроницаемостью, уменьшающейся с повышением степени кристалличности полипропилена [1, 2]. Известно, что на свойства кристаллических полимеров оказывают влияние не только степень кристалличности, но и размеры сферолитов. Установлено, что механические [3], адгезионные [4] и другие свойства [5] кристаллических полимеров существенно зависят от размеров, формы и условий формирования сферолитных образований. Полипропилен обычно кристаллизуется в виде сферолитов, между которыми расположена аморфная часть полимера.

Диффузия низкомолекулярных веществ через кристаллический полипропилен протекает преимущественно в аморфной части по границам сферолитов, что было установлено при помощи радиографического метода [6]. Общая картина процесса в известной мере напоминает межкристаллитную диффузию в металлах. В работах [7, 8] было показано, что константы диффузии низкомолекулярных веществ в полиэтилене зависят от термической обработки и предыстории испытуемых образцов. Повышение проницаемости полиэтиленовых пленок после отжига, в особенности для гелия, наблюдали в работе [9]. Авторы объясняли это явление увеличением концентрации дефектов в сферолитах и межсферолитных пространствах за счет роста размеров сферолитов. Мак-Крум [10] и Эби [11], исследуя процессы переноса низкомолекулярных веществ через полиэтилен, также пришли к выводу о наличии микронеоднородностей и микропустот, образующихся при кристаллизации в полиолефинах и способствующих увеличению констант проницаемости и диффузии.

Сделанные наблюдения позволяют предположить, что морфология и размеры сферолитных структур могут оказывать существенное влияние на проницаемость полимеров. С целью изучения этого влияния в данной работе была исследована зависимость газопроницаемости от среднего диаметра сферолитов в пленках.

В качестве исходного полимера использовали отечественный изотактический полипропилен с содержанием 82% изотактической фракции, 5% низкомолекулярных соединений и 7% атактической фракции, стабилизированный добавкой 0,5% фосфита П-24 и 0,3% тивумина. Полипропилен имел т. пл. 165—168°, зольность 0,07% и характеристическую вязкость  $[\eta] = 6,0$  в тетралине при 135°.

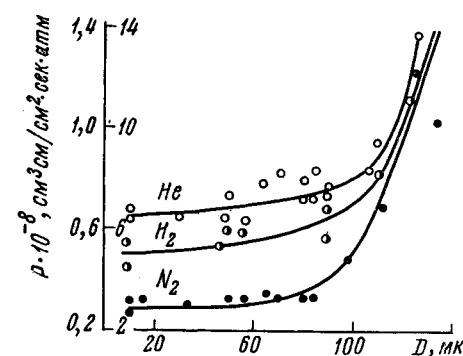
Размеры сферолитов в пленках регулировали путем изменения температуры расплава, времени пребывания в расплавленном состоянии и времени кристаллизации.

Пленки прессовали из гранул полипропилена при 200—240° и давлении 40 кГ/см<sup>2</sup> в течение 5—15 мин. и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 0,2—0,7°/мин. или охлаждали до 130—140° и выдерживали при этой температуре в течение 1—6 час.

Пленки разбраковывали под микроскопом по дефектам и неоднородности структурного поля. Толщина пленок составляла 50 ± 10 μ. Размеры сферолитов измерялись в разных участках пленки под микроскопом МИН-8 при помощи шкалы объективометра, а затем арифметически усредняли.

Для определения газопроницаемости использовали прибор с манометрическим принципом измерения количества газа, прошедшего через пленку в замкнутую вакуумированную камеру. Точность определения константы проницаемости составляла ± 5%.

Гелий, водород и азот, поступавшие в прибор через редуктор из баллонов, подвергали предварительной осушке. Константу газопроницаемости выражали в см<sup>3</sup> (при НТД) газа, прошедшего за 1 сек. через 1 см<sup>2</sup> пленки при ее толщине 1 см и перепаде давлений в 1 атм.



Зависимость газопроницаемости ( $P$ ) полипропиленовой пленки от среднего диаметра сферолитов ( $D$ ) для  $N_2$  (по оси абсцисс слева),  $He$  и  $H_2$  (по оси абсцисс справа)

При увеличении размеров сферолитов возрастание проницаемости. Область повышения проницаемости приблизительно постоянна для различных газов.

Температурные зависимости азотопроницаемости полипропиленовых пленок с различными размерами сферолитов (от 2—5 до 80—100 μ), измеренные в интервале 20—100°, и постоянство вычисленных величин условных энергий активации проницаемости (от 12,5 до 12,8 ккал/моль) позволяют считать, что в указанном интервале размеров сферолитов не происходит существенных изменений механизма процесса проницаемости полипропилена.

Полученная зависимость газопроницаемости от размеров сферолитов может быть рассмотрена на основе концепции напряженного состояния закристаллизованных полимеров и изменения микроструктуры пленки при релаксации напряжений. Действительно, переход полипропилена в кристаллическое состояние из расплава, сопровождаемый значительной усадкой, должен приводить к появлению внутренних напряжений, величина которых возрастает с увеличением размеров сферолитов. До размеров сферолитов порядка 100 μ, релаксация напряжений приводит к появлению микропустот, образующихся преимущественно по границам сферолитов. Наличие этих пустот проявляется в уменьшении средней эффективной толщины образца и, соответственно, в некотором повышении проницаемости. Основная структура полимера при этом сохраняется, о чем свидетельствует постоянство условной энергии активации проницаемости. При дальнейшем укрупнении сферолитов выше 100 μ наблюдается появление трещин [12] вначале внутренних, а затем сквозных, обусловливющих резкое возрастание проницаемости пленки.

Как следует из полученных данных (рисунок), газопроницаемость полипропиленовых пленок существенно не изменяется в области размеров сферолитов от 5 до 80—100 μ. В конце вышеуказанного интервала размеров сферолитов наблюдается лишь некоторое повышение проницаемости пленок, обусловленное небольшими изменениями в структуре полимера.

## **Выводы**

Газопроницаемость закристаллизованных полипропиленовых пленок зависит от размеров сферолитов. Укрупнение сферолитов до среднего диаметра 80—100  $\mu$  вызывает постепенное увеличение проницаемости полипропиленовых пленок. Развитие крупных сферолитов со средним диаметром более 100—120  $\mu$  приводит к появлению трещин, способствующих быстрому возрастанию газопроницаемости.

Поступила в редакцию  
15 VII 1966

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. W. P. Conner, G. L. Schertz, SPE Trans, 3, 186, 1963.
2. O. Herrmann, Angew. Chemie, 74, 633, 1962.
3. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
4. В. Г. Раевский, Л. В. Макарская, В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1965, № 3, 3.
5. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
6. Y. D. Mayers, R. Y. Ochs, Science, 142, 1316, 1963.
7. W. W. Brandt, J. Polymer Sci., 41, 403, 1959.
8. A. S. Michaels, R. Parker, J. Polymer Sci., 41, 53, 1959.
9. A. S. Michaels, H. Y. Bixler, H. L. Fein, J. Appl. Phys., 35, 3465, 1964.
10. N. G. McCrum, Polymer, 5, 319, 1964.
11. R. K. Eby, J. Appl. Phys., 35, 2720, 1964.
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Докл. АН СССР, 147, 407, 1962.

---

## **THE EFFECT OF SPHERULITES DIMENTIONS ON GAS PERMEABILITY OF POLYPROPYLENE FILMS**

**Z. P. Kosovova, S. A. Reitlinger**

### **S u m m a r y**

It has been considered the change of gas permeability of polypropylene films in dependence on dimentions of spherulites. The growth of spherulites up to 80—100  $\mu$  brings about gradual increased of gas permeability. The development of large spherulites more than 100—120  $\mu$  in diameter results in cracks rising resulted in rapid growth of gas permeability.