

УДК 678.01:53

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

*А. Г. Савин, Т. К. Шапошникова, В. Л. Карпов,  
Т. И. Соголова, В. А. Каргин*

В ряде работ [1—3] было установлено, что коэффициент диффузии газов в кристаллических полимерах уменьшается с понижением доли аморфной части  $\alpha$ , т. е. с увеличением плотности. Такую зависимость объясняют на основе двухфазной модели кристаллических полимеров, согласно которой кристаллические области представляют собой инертный непроницаемый наполнитель, и поэтому диффузия газов определяется только объемной долей аморфной части.

На основании структурных исследований последних лет (например, [4—5]) установлено, что механические и другие физические свойства полимеров в значительной степени зависят от образующихся в них надмолекулярных структур. При этом существенны не только размеры и форма надмолекулярных образований, но и строение и упаковка образующих их более мелких структурных элементов [5—6]. Поэтому объемная доля аморфной части, определяемая из измерений плотности и не учитывающая надмолекулярную структуру, не может в ряде случаев явиться характеристикой полимера.

В свете этих представлений интересно было исследовать процессы диффузии низкомолекулярных веществ в кристаллических полимерах и рассмотреть, каким образом специфика кристаллических полимеров — наличие в них различных по сложности строения надмолекулярных образований — сказывается на их диффузионных свойствах.

**Объекты и методы исследования**

Изучали диффузию углекислого газа в изотактическом полипропилене (ПП) и полистилене (ПЭ) \*. Для проведения исследования были приготовлены образцы в виде пленок толщиной 0,2—0,3 мм прессованием на подложках из целлофана или тефлона в различных условиях (разные скорости охлаждения расплава и разные давления, под которыми находились образцы в процессе охлаждения).

Часть исходных пленок после измерения коэффициентов диффузии отжигали при температурах, близких к температурам плавления (ПП 15 час. при 145° и ПЭ 8 час. при 128°) в атмосфере азота. Часть исходных и отожженных пленок хранили длительное время на воздухе при 20°. После отжига и после хранения вновь измеряли коэффициенты диффузии и плотности всех образцов.

Некоторые образцы ПЭ облучали в вакууме у-источником  $\text{Co}^{60}$  при 30° дозами 100, 200, 400 и 800 Мрад. Содержание гель-фракций при различных поглощенных дозах (1—25 Мрад) определяли по растворению образцов в кипящем ксилоле.

Плотность ( $d$ ) пленок измеряли при 20° методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте. Величину  $\alpha$  рассчитывали из значений плотности

$$\alpha = \frac{dk - d}{dk - da},$$

\* Были взяты гранулированный ПП фирмы ICI с характеристической вязкостью в ксилоле  $[\eta] = 1,4$  и температурой размягчения = 146° и отечественный порошкообразный ПЭ высокой плотности с индексом расплава  $I_5 = 1,43 \text{ г}/10 \text{ мин}$ .

где расчетная плотность полностью аморфного ПП  $d_a = 0,850 \text{ г/см}^3$  и расчетная плотность полностью кристаллического полипропилена  $d_k = 0,936 \text{ г/см}^3$  [7]. Для ПЭ  $d_k = 0,999 \text{ г/см}^3$  и  $d_a = 0,854 \text{ г/см}^3$  [8].

Для изучения структуры исследованных пленок был применен метод оптической микроскопии. При помощи микроскопа МИН-8 были изучены тонкие поперечные срезы пленок (толщина 10–20  $\mu\text{m}$ ), полученные с помощью микротома.

Коэффициенты диффузии измеряли при различных температурах мембранным методом [9]. Относительная погрешность измерения коэффициентов диффузии  $\pm 6\%$ , плотности  $\pm 0,1\%$ .

## Экспериментальные результаты

Нами были измерены коэффициенты диффузии пленок ПЭ и ПП в интервале температур 40–60°. Было обнаружено, что для всех образцов зависимость коэффициентов диффузии от температуры описывается уравнением Аррениуса, и показано, что энергия активации не зависит от условий приготовления пленок. Значения энергий активации достаточно хорошо совпадают с данными других авторов и равны 11 ккал/моль для ПП и 9 ккал/моль для ПЭ [10]. Постоянство энергий активации во всех опытах свидетельствует о том, что не происходит изменения механизма процесса диффузии во всем исследованном интервале температур. Это позволяет связывать изменение коэффициентов диффузии лишь с изменением структуры полимера.

Для образцов полипропилена, полученных прессованием (на подложке из целлофана) с различными скоростями охлаждения, наблюдается уменьшение коэффициента диффузии с увеличением плотности, т. е. с уменьшением величины  $a$  (таблица 1 образцы 1–4). Это находится в соответствии с результатами работ [1–3]. Однако при очень малых скоростях охлаждения пленок полипропилена коэффициент диффузии измерить не удается, так как наблюдается течение газа через сквозные отверстия. Аналогичное явление замечено в работе [11].

С целью преобразования структуры ранее изученных образцов их подвергали отжигу. После отжига было обнаружено возрастание плотности всех образцов, сопровождающееся увеличением, а не снижением коэффициентов диффузии, как это можно было ожидать. Такой результат представляет значительный интерес, поскольку возрастание плотности обусловлено, в первую очередь, кристаллизацией в процессе отжига, а в случае углубления кристаллизации, согласно [1–3], коэффициент диффузии должен снизиться. Аналогичные результаты были получены в работах [8, 12, 13] при отжиге пленок ПЭ.

В процессе длительного хранения исходных и отожженных пленок ПП также наблюдается некоторое увеличение плотности, однако теперь уже сопровождающееся значительным уменьшением коэффициентов диффузии (см. табл. 1).

Таким образом, в первых же проведенных нами опытах обнаружено отсутствие однозначной связи между коэффициентами диффузии и плотностями образцов. Коэффициент диффузии может как увеличиваться, так и уменьшаться с увеличением плотности в зависимости от того, каким способом получены образцы с той или иной плотностью.

Можно было предположить, что аномалии в изменении коэффициента диффузии связаны с различием в надмолекулярной структуре образцов. Для изучения связи диффузационных свойств пленок с их надмолекулярной структурой были получены тонкие поперечные срезы пленок (толщиной 10–20  $\mu\text{m}$ ). Структура таких срезов была изучена при помощи поляризационного микроскопа. Полученные микрофотографии приведены на рисунке.

Было обнаружено, что по мере уменьшения скорости охлаждения расплава увеличивается размер сферолитов в пленках ПП (рисунок *a, б, в*). Это сопровождается уменьшением коэффициента диффузии до тех пор, пока в пленках не возникают крупные сферолиты ( $\sim 250 \mu\text{m}$ ), соизмери-

Таблица 1

Коэффициенты диффузии образцов полипропилена, приготовленных в различных термических условиях, подвергнутых отжигу и хранению

Опыт, №	Режим охлаждения, T <sub>распл.</sub> =245°	Характеристики исходных образцов						Характеристики тех же образцов после отжига при 145°, 15 час.						Характеристики исходных и отожженных образцов после хранения на воздухе при 20°							
				D·10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /сек					D·10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /сек					D·10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /сек					D·10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /сек		
		d, г/см <sup>3</sup>	a	40°	50°	60°	d, г/см <sup>3</sup>	a	40°	50°	60°	d, г/см <sup>3</sup>	a	40°	50°	60°	d, г/см <sup>3</sup>	a	40°	50°	60°
Образцы, приготовленные на подложке из целлофана																					
1	Закален в воде при 0°	0,896	0,464	2,5	4,4	7,1	0,907	0,337	—	5,0	7,6	0,909	0,314	2,1	4,1	7,0					
2	То же	0,897	0,453	2,6	4,5	7,4	0,905	0,360	3,1	5,4	8,7	0,907	0,337	2,6	4,6	7,6					
3	Закален в воде при 25°	0,903	0,384	2,2	4,0	6,6	0,909	0,314	2,8	5,2	8,5	0,911	0,290	2,3	4,4	7,6					
4	15 град/мин	0,907	0,337	—	3,3	5,4	0,912	0,280	—	3,9	6,0	—	—	—	—	—					
5	7 град/мин	0,912	0,280																		
6	4 град/мин	0,913	0,267																		
Коэффициент диффузии измерить не удается																					
Коэффициент диффузии измерить не удается																					
To же																					
Образцы, приготовленные на подложке из тefлона																					
7	Закален в воде при 0°	0,896	0,464	—	4,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
8	15 град/мин	0,907	0,337	—	3,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
9	7 град/мин	0,911	0,280	1,8	3,1	5,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
10	4 град/мин	0,912	0,280	1,7	2,9	4,8	0,914	0,255	2,0	3,7	6,0	—	—	—	—	—	—	—	—		
11	4 град/мин	0,913	0,267	1,8	3,0	5,1	0,915	0,244	2,2	4,0	6,3	—	—	—	—	0,915	0,244	1,6	2,7	4,7	
12	4 град/мин	0,913	0,267	1,7	3,0	5,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

Примечание. Образцы 1–3 хранились в течение 32 суток, а 12–60 суток.

*К статье А. Г. Савина и др.*

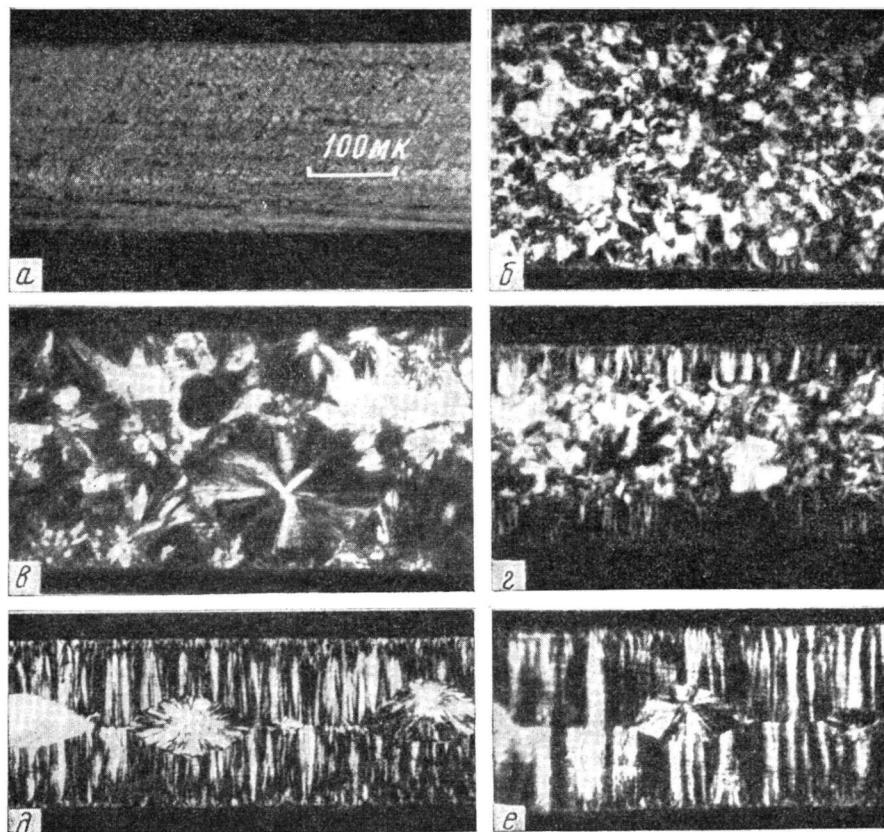


Рис. 1. Микрофотографии поперечных срезов с пленок полипропилена:  
а, б, в, г и д — образцы 1, 4, 5, 9 и 11, соответственно (нумерация образцов соответствует  
табл. 1; е — образец 11 после отжига)

*К статье А. А. Берлина и др., к стр. 1590*

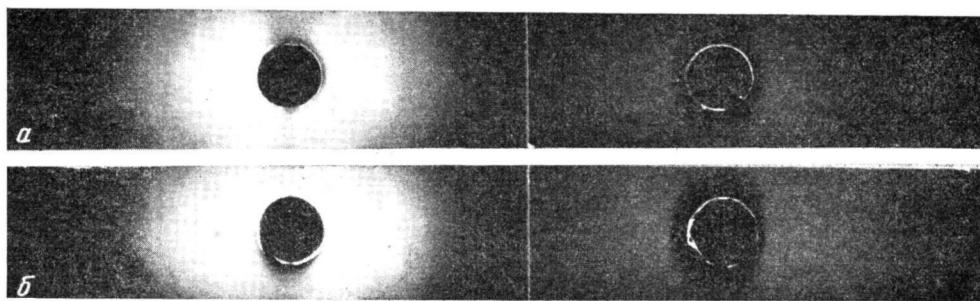


Рис. 1. Дебаеграммы полиххоноксида (а) и полихинонтиокспина (б)

мые с толщиной пленок. Именно в этих пленках и было обнаружено течение газов через сквозные отверстия. Макродефектность крупносферолитных пленок ПП была показана ранее, например, в работе [14].

Таким образом, оптические исследования подтвердили, что изменение коэффициентов диффузии образцов, полученных в различных термических условиях, связано с заметным изменением их надмолекулярной структуры.

В связи с этим нами была поставлена задача направленно преобразовать надмолекулярную структуру исследуемых полимеров и оценить влияние, которое оказывает на диффузионные свойства образцов такое преобразование. Для этого был применен своеобразный метод, основанный на использовании икнородной поверхности для инициирования зародышей структурообразования. Нами было обнаружено, что частицы тефлона являются хорошими зародышами структурообразования ПП и других кристаллических полимеров. Поэтому, для преобразования структуры пленок в качестве подложки при прессовании вместо использованного ранее целлофана была взята тефлоновая пленка. Благодаря наличию контакта расплава полимера с тефлоном у поверхности формируемой пленки возникает большое число центров кристаллизации. Это приводит к образованию у края пленки плотно упакованного упорядоченного слоя, построенного из расположенных перпендикулярно к зародышебобразующей поверхности анизотропных элементов структуры (рисунок, *г, д*).

Измерение коэффициентов диффузии таких пленок показало, что образование такого упорядоченного слоя препятствует возникновению сквозных отверстий в образцах, полученных даже с очень малыми скоростями охлаждения. Действительно, во всем исследованном интервале режимов приготовления пленок на подложке из тефлона не наблюдается течения газов через сквозные отверстия в отличие от образцов, спрессованных на подложке из целлофана (табл. 1). Такая связь процессов диффузии с размером и формой надмолекулярных образований объясняется, по-видимому, тем, что диффузия в значительной степени протекает по границам раздела сферолитов. Защитное действие упорядоченного слоя связано, по-видимому, с его сплошностью, т. е. с отсутствием резко выраженных границ раздела между составляющими его структурными элементами. Защитное действие упорядоченного слоя, возможно, найдет практическое применение для снижения газопроницаемости пленок из кристаллических полимеров.

Таким образом, нами был осуществлен эксперимент, в котором путем использования зародышевого действия подложки была направленно преобразована надмолекулярная структура пленок, что привело к снижению коэффициентов диффузии.

Изучение с помощью поляризационного микроскопа срезов пленок ПЭ и ПП, подвергнутых отжигу, а также срезов пленок ПП, подвергнутых отжигу и хранению, показало, что как при отжиге, так и при хранении не происходит заметного изменения надмолекулярной структуры образцов (рисунок, *е*).

По-видимому, возрастание коэффициента диффузии при отжиге в условиях данных опытов связано с дефектами, возникающими в полимере при его кристаллизации на уровне структур, элементы которых неразрешимы в оптическом микроскопе. Значительное уменьшение коэффициентов диффузии пленок после хранения при небольшом возрастании плотности свидетельствует о том, что при этом происходит «заливание» возникших ранее дефектов.

Большой интерес представляет серия опытов, в которых образцы ПЭ готовили с постоянной скоростью охлаждения расплава, а давление, под которым охлаждался образец, изменяли от 0 до 150 кГ/см<sup>2</sup>.

Было обнаружено, что плотность таких образцов практически одинакова, а их коэффициенты диффузии отличаются друг от друга (табл. 2).

Таблица 2

**Коэффициенты диффузии пленок полиэтилена,  
остывавших под разными давлениями**

Опыт, №	Давление, под которым оставал расплав в пресс-форме, кГ/см <sup>2</sup>	До отжига		После отжига	
		d, г/см <sup>3</sup>	D·10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /сек при 40°	d, г/см <sup>3</sup>	D·10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /сек при 40°
1	0	0,954	3,1	0,960	3,7
2	75	0,954	2,5	0,959	3,2
3	100	0,955	2,3	0,960	2,7
4	150	0,955	2,1	—	—

(Все образцы охлаждались от 250° со скоростью 6 град/мин.)

Этот эксперимент однозначно свидетельствует о том, что процессы диффузии определяются сложным надмолекулярным строением полимера.

Для выяснения влияния облучения на диффузионные свойства полиэтилена были выбраны три образца, отличающиеся по условиям приготовления. При всех дозах облучения (100, 200, 400 и 800 Мрад) замечено уменьшение коэффициентов диффузии, причем наибольший эффект снижения наблюдался после облучения дозой 100 Мрад (табл. 3). Снижение

Таблица 3

**Коэффициенты диффузии образцов полиэтилена, приготовленных в различных условиях и подвергнутых облучению дозой 100 Мрад**

Опыт, №	Режим охлаждения расплава, Траспл = 250°	Давление, под которым охлаждался образец, кГ/см <sup>2</sup>	До облучения		После облучения		D/D*	Гель-фракция при дозе 10 Мрад, %
			d, г/см <sup>3</sup>	D·10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /сек при 40°	d, г/см <sup>3</sup>	D·10 <sup>7</sup> , см <sup>2</sup> /сек при 40°		
1	Закален в жидком азоте	0	0,944	3,6	0,952	2,5	1,44	—
2	6 град/мин	0	0,954	3,1	0,960	2,3	1,35	29
3	6 град/мин	150	0,955	2,1	0,960	1,8	1,17	18

коэффициентов диффузии полимеров под действием облучения связано с образованием эффективных спивок, которые возникают в кристаллических полимерах, главным образом в аморфных и мало упорядоченных областях [45].

Большой интерес представляет тот факт, что при одной дозе облучения в зависимости от условий приготовления образцов (что, безусловно, влияет на их надмолекулярную структуру) коэффициенты диффузии изменяются в различной степени. Значительное уменьшение коэффициента диффузии в образце, закаленном в жидком азоте, связано с тем, что он несколько аморфизован (ср. опыт 1 с опытами 2 и 3 в табл. 3). Как видно из табл. 3, в опытах 2 и 3 получаются более закристаллизованные образцы, и снижение коэффициентов диффузии под действием облучения несколько меньше. Так как плотности образцов 2 и 3 практически одинаковы, то различие во влиянии облучения на диффузионные свойства могут быть объяснены только различием в структуре этих образцов. Это предположение подтверждается также различием в значениях их гель-фракций.

Исходя из изложенного выше, можно сделать вывод, что эффективность радиационного воздействия на коэффициенты диффузии пленок из кристаллических полимеров зависит от их надмолекулярной структуры. Зависимость радиационного воздействия на диффузию от надмолекулярной структуры образцов обнаружена впервые и представляет самостоятельный научный и практический интерес.

### Выводы

Анализ полученных в работе экспериментальных данных показал, что надмолекулярная структура кристаллических полимеров — наличие в них различных по сложности строения надмолекулярных образований — оказывает существенное влияние на скорость диффузии газов в кристаллических полимерах.

Найдены пути преобразования надмолекулярной структуры, обеспечивающие получение полимерных материалов с необходимыми диффузионными свойствами.

Впервые обнаружено влияние надмолекулярной структуры на эффективность радиационного воздействия, изменяющего диффузионные свойства кристаллических полимеров.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
15 VIII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. Mc Call, J. Polymer Sci., **26**, 151, 1957.
2. A. S. Michaels, R. B. Parker, Jr., J. Polymer Sci., **41**, 53, 1959.
3. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., **50**, 393, 1961.
4. В. А. Каргин, Успехи химии, **35**, 1006, 1966.
5. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., **6**, 165, 1964.
7. G. W. Schaeel, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 101, 1966.
8. A. S. Michaels, H. J. Bixler, H. L. Fein, J. Appl. Phys., **35**, 3165, 1964.
9. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **2**, 221, 1960.
10. W. Brandt, J. Polymer Sci., **41**, 415, 1959.
11. З. П. Коссова, С. А. Рейлингер. Высокомолек. соед., **A9**, 415, 1967.
12. N. E. McCrum, Polymer, **5**, 319, 1964.
13. R. K. Eby, J. Appl. Phys., **35**, 2720, 1964.
14. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Докл. АН СССР, **147**, 407, 1962.
15. A. Keller, Philosophical mag., **132**, 134, 1966.

---

### SOME FEATURES OF GAS DIFFUSION IN CRYSTALLINE POLYMERS

*A. G. Savin, T. K. Shaposhnikova, V. L. Karpov, T. I. Sogolova,  
V. A. Kargin*

#### Summary

Supermolecular structure profoundly effects rate of gas diffusion in crystalline polymers. Supermolecular structure can be transformed in order to obtain polymer material with desireable diffusion behavior. For the first time it has been shown that supermolecular structure considerably effects action of radiation on diffusion in crystalline polymers.