

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 8

УДК 541(15+64):532.72

О ДИФФУЗИИ ПАРОВ В «БАРЬЕРНЫХ» СЛОЯХ РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК

Бабкин И.Ю., Красногоров А.И.

Изучена кинетика сорбции паров *n*-гексана в гетерогенных полиэтиленовых пленках с барьерным слоем из привитого полиакрилонитрила. На основании микроскопических наблюдений и микроинтерферограмм поперечных срезов, а также кинетических кривых сорбции, предложена схема строения гетерогенных пленок и метод расчета коэффициентов диффузии и растворимости в барьерных слоях. Исходя из значений коэффициентов диффузии и растворимости в пленках полиэтилена и полиакрилонитрила и в барьерных слоях полиэтиленовой пленки, полученных радиационной прививкой полиакрилонитрила, сделан вывод о морфологических различиях барьерных слоев и пленок, полученных из раствора. Из-за глобулярного строения барьерных слоев, коэффициент диффузии в них значительно выше, чем в пленке полиакрилонитрила.

Метод радиационной прививочной полимеризации из паровой фазы позволяет создавать на поверхностях полимерных тел привитые слои, существенно изменяющие свойства материалов в целом [1]. В частности, некоторые свойства полиэтиленовых пленок, модифицированных прививкой ПАН, обсуждались в работах [2, 3], где было показано влияние условий проведения прививочной полимеризации на тип распределения привитого полимера по сечению пленки.

Формирование приповерхностных привитых слоев в полимерных пленках при высокой скорости образования центров инициирования реакции прививки (высокой интенсивности облучения) должно приводить к существенному снижению проницаемости газов и паров через такие гетерофазные привитые сополимеры. Этому должен способствовать, по-видимому, ряд обстоятельств. Во-первых, прививка из паровой фазы в условиях прямого облучения может рассматриваться как процесс диффузии низкомолекулярного вещества (мономера) в полимер с фиксацией (хемосорбцией) диффузанта на активных центрах с последующим ростом привитой полимерной цепи. Таким образом, сами диффузионные тракты перекрываются формируемыми в них макромолекулами. Во-вторых, присутствие мономера в приповерхностных областях при одновременном облучении способствует повышению эффективности радиационной сшивки, когда мономер может выполнять роль спивающего агента. В-третьих, при высоких мощностях поглощенной дозы в условиях диффузионно-контролируемого процесса не создается высокой концентрации мономера в объеме полимера-подложки. В результате естественно допустить, что прививка протекает в относительно «сухих» условиях, когда не происходит быстрой релаксации и образующаяся гетерофазная система является относительно напряженной.

Поскольку наблюдавшееся ранее [3] снижение проницаемости в таких системах может быть обусловлено как изменением коэффициента

диффузии (это соответствует в основном структурным изменениям), так и изменением растворимости (что зависит в большей мере от химического состава системы), представляет интерес оценить коэффициент диффузии и растворимость именно в слоях привитых сополимеров отдельно от свойств всей системы в целом.

Исследовали промышленные ПЭ-пленки марки А (ГОСТ 10354-63) толщиной 40 мкм, модифицированные прививкой ПАН из паровой фазы прямым методом при инициировании процесса γ -излучением ^{60}Co (мощность дозы 1,5 Вт/кг) и потоком ускоренных электронов с энергией $1,6 \cdot 10^{-13}$ Дж (мощность дозы 50 и 370 Вт/кг) [4].

Распределение привитого полимера по сечению модифицированных пленок определяли из микроскопических наблюдений и микроинтерферограмм поперечных срезов

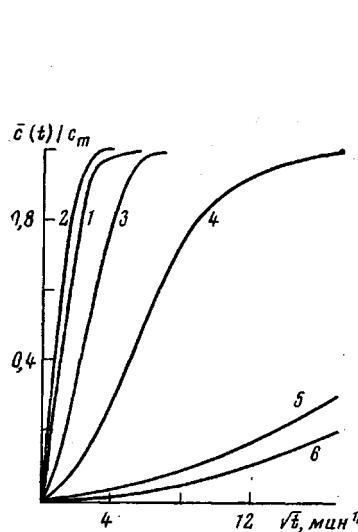


Рис. 1

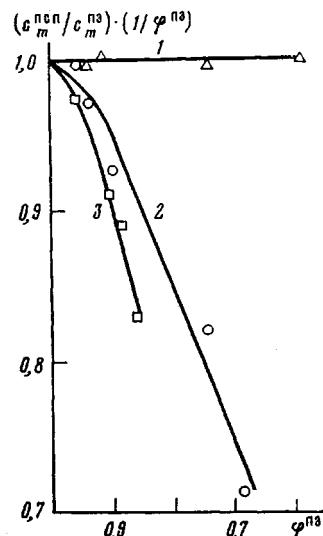


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика сорбции паров *n*-гексана ($p/p_s=0,16$; 22°) ПЭ-пленкой толщиной 40 мкм (1), ПАН-пленкой толщиной 38 мкм (6) и ПЭ-пленкой, модифицированной прививкой ПАН: 2 — ПЭ + 9,7% ПАН ($I=1,5$ Вт/кг); 3 — ПЭ + 11,7% ПАН ($I=50$ Вт/кг); 4 — ПЭ + 11% ПАН ($I=370$ Вт/кг); 5 — ПЭ + 15,7% ПАН ($I=370$ Вт/кг)

Рис. 2. Зависимость относительной сорбции паров *n*-гексана ($p/p_s=0,16$; 22°), пересчитанной на ПЭ, от весовой доли ПЭ для ПЭ-пленки, модифицированной прививкой ПАН при мощностях дозы 1,5 (1), 50 (2) и 370 Вт/кг (3); $c_m^{\text{ПСП}}$ и $c_m^{\text{ПЭ}}$ — величины равновесной сорбции привитым сополимером и исходным ПЭ соответственно, $\varphi^{\text{ПЭ}}$ — весовая доля ПЭ в сополимере

зов, полученных на микротоме УМТП-1. Кинетику сорбции паров низкомолекулярных веществ изучали с помощью высокочувствительного прибора, описанного в работе [5].

На рис. 1 приведены кинетические кривые сорбции паров *n*-гексана на ПЭ-пленках, модифицированных прививкой ПАН при инициировании процесса прививки различными мощностями дозы. Ранее [2] было показано, что при мощности дозы 1,5 Вт/кг наблюдается равномерное по объему пленки распределение привитого полимера, тогда как осуществление прививочной полимеризации при мощностях дозы 50 и 370 Вт/кг приводит к формированию приповерхностных «барьерных» слоев. Как показал контрольный опыт, облучение ПЭ-пленки в атмосфере азота дозой до 360 кДж/кг практически не изменяет ее сорбционных свойств, поэтому все наблюдаемые в результате прививки изменения могут быть отнесены именно к наличию привитого ПАН и к возможным изменениям под действием излучения уже в сополимере.

Как видно из рис. 1, для пленки с привитым в приповерхностных областях ПАН наблюдается изменение формы кривых сорбции от нормального вида для исходной пленки (кривая 1) к S-образной (кривые 3-5). Наличие прямолинейного начального участка на кривых 3-5, по-видимому, обусловлено протяженностью «барьерного» слоя с практически одинаковым по его сечению коэффициентом диффузии. Показательно также значительное снижение начальной скорости сорбции, свидетельствующее о наличии диффузионного барьера. В то же время прививка ПАН с распределением привитого полимера по объему пленки не изменяет вида кривой сорбции (кривая 2), лишь немногого уменьшая величину равновесной сорбции (таблица).

Свойства исходных и привитых пленок

Пленка	Мощность дозы, Вт/кг	Поглощенная доза, кДж/кг	$D\Delta L_0$, см ² /с	$\frac{-\text{ПСП}}{c_m} \cdot 10^4$	$\frac{-\Delta L_0}{c_m} \cdot 10^4$
				моль/г	моль/г
ПЭ	-	-	$1,3 \cdot 10^{-8}$	92,6	-
ПЭ + 9,7% ПАН	1,5	3,6	$0,9 \cdot 10^{-8}$	85,6	-
ПЭ + 11,7% ПАН	50	45	$6,2 \cdot 10^{-9}$	76,5	64,5
ПЭ + 11,0% ПАН	370	110	$5,6 \cdot 10^{-10}$	75,7	30,5
ПЭ + 15,7% ПАН	370	350	$3,0 \cdot 10^{-11}$	66,0	10,0
ПАН*	-	-	$\sim 10^{-13}$	45,0	-

* Получена из раствора ПАН в ДМФ.

Показательна приведенная на рис. 2 зависимость относительной равновесной сорбции паров *n*-гексана (равновесная сорбция исходным ПЭ принята за единицу), пересчитанной на ПЭ, от весовой доли ПЭ в привитом сополимере. Сорбцией привитым полимером можно пренебречь, поскольку на его долю, даже при содержании ПАН ~16 вес.%, приходится ~1,5% за 4 ч, если исходить из кинетики сорбции *n*-гексана на чистом ПАН. Как видно из рисунка, распределение привитого ПАН по объему не изменяет сорбционной способности материала подложки (кривая 1) и при содержании ПАН в сополимере более 30 вес.% приводит лишь к замедлению достижения сорбционного равновесия. Последнее обусловлено уменьшением кинетической подвижности макромолекул ПЭ, химически связанных с жесткими макромолекулами ПАН или взаимодействующих физически с привитыми макромолекулами и окклюдированным гомополимером. В то же время формирование приповерхностного «барьерного» слоя приводит к уменьшению сорбционной способности некоторой части материала подложки, что следует из кривых 2 и 3. Это уменьшение также подтверждает образование межмолекулярных сшивок в процессе синтеза [2], при использовании излучений большой интенсивности, приводящих к исключению из сорбционного процесса макромолекул подложки, спищих через привитые цепи.

На основании непосредственных наблюдений поперечных срезов и их микроинтерферометрии макрогетерогенные привитые сополимеры можно приближенно рассматривать как симметричную трехслойную пленку, состоящую из внутренней части, не содержащей привитого полимера, и приповерхностных «барьерных» слоев (рис. 3). Поместим начало координат в середину поперечного сечения пленки и обозначим через L_0 полутолщину центральной части, содержанием привитого полимера в которой можно пренебречь, ΔL_0 — толщину «барьерного» слоя и L — толщину исходной пленки. Предположим, что в процессе поглощения паров концентрация сорбата в слое ΔL_0 изменяется линейно от $c_{x=L/2} = c_m$ до $c_{x=L_0} = c_m$.

$$c_{x=L/2} = c_m \quad \text{и} \quad c_{x=L_0} = c_m$$

Определим коэффициент распределения κ как отношение равновесных концентраций в ΔL_0 и в L_0 , т. е. $\kappa = \frac{c_{x=L_0}^{\Delta L_0}}{c_{x=L_0}}$. Примем, что равновесие на границе $L_0 - \Delta L_0$ сохраняется в течение всего опыта. Тогда $c_{x=L_0}^{\Delta L_0} = \kappa c_{x=L_0}$

$= \kappa \frac{Q}{V_{L_0}}$, где Q/V_{L_0} – количество вещества, сорбированного единицей объема в слое L_0 . Если скорость сорбции в слое L_0 определяется диффузией через слой ΔL_0 , то поток $J = -D^{\Delta L_0}(\partial c^{\Delta L_0}/\partial x)_{x=L_0}$ ($D^{\Delta L_0}$ – коэффициент диффузии в слое ΔL_0), а скорость прохождения вещества через слой ΔL_0 на единицу площади $dQ/dt = D^{\Delta L_0}(\partial c^{\Delta L_0}/\partial x)_{x=L_0}$.

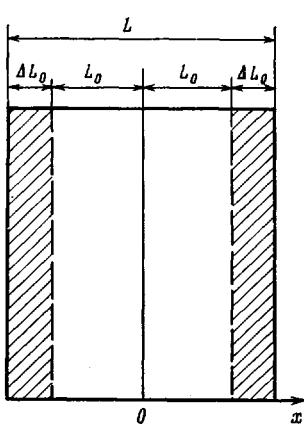


Рис. 3. Схема поперечного сечения гетерофазной привитой пленки

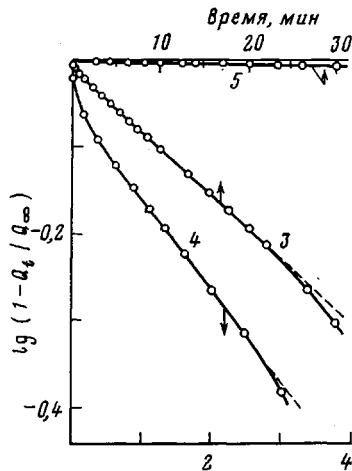


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции 3–5 (см. рис. 1) в координатах $\lg(1-Q_t/Q_\infty) - t$

Для линейного перепада концентраций

$$\frac{\partial c^{\Delta L_0}}{\partial x} = \frac{c_{x=L/2}^{\Delta L_0} - c_{x=L_0}^{\Delta L_0}}{\Delta L_0},$$

поэтому можно записать

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= D^{\Delta L_0} \left(\frac{c_{x=L/2}^{\Delta L_0} - c_{x=L_0}^{\Delta L_0}}{\Delta L_0} \right) \frac{L_0 \kappa}{L_0 \kappa} = \\ &= \frac{D^{\Delta L_0} \kappa}{L_0 \Delta L_0} \left(L_0 \frac{1}{\kappa} c_{x=L/2}^{\Delta L_0} - L_0 \frac{1}{\kappa} c_{x=L_0}^{\Delta L_0} \right) = \frac{D^{\Delta L_0} \kappa}{L_0 \Delta L_0} (Q_\infty - Q_t), \end{aligned}$$

где Q_∞ – количество равновесно сорбированного вещества в слое L_0 . Поскольку $Q_{t=0}=0$, после интегрирования получим

$$Q_t = Q_\infty [1 - \exp(-kt)],$$

где $k = D^{\Delta L_0} \kappa / L_0 \Delta L_0$, или $\lg(1 - Q_t/Q_\infty) = -0.43 kt$. Таким образом, зависимость $\lg(1 - Q_t/Q_\infty)$ от t должна выражаться прямой линией, по тангенсу угла наклона которой можно определить $D^{\Delta L_0}$ при известных κ , L_0 , ΔL_0 .

Из микроинтерферометрии поперечных срезов для ПЭ+11,7% ПАН ($I=50$ Вт/кг) получено $L_0=10$ мкм и $\Delta L_0=10,5$ мкм и для ПЭ+11% ПАН ($I=370$ Вт/кг) – $L_0=16$ мкм и $\Delta L_0=3,3$ мкм.

Величину κ определяли из соотношения

$$\kappa = \frac{\frac{\bar{c}_m^{\text{ПСП}}}{\bar{c}_m^{\text{ПЭ}}} L \left(1 + \frac{\Delta m}{100}\right) - 2L_0}{L \left(1 + \frac{\Delta m}{100}\right) - 2L_0},$$

где $\bar{c}_m^{\text{ПСП}}$ и $\bar{c}_m^{\text{ПЭ}}$ — величины равновесной сорбции привитым сополимером и ПЭ соответственно, Δm — содержание привитого полимера в вес. % и $L=2(L_0+\Delta L_0)$.

На рис. 4 приведены кинетические кривые сорбции на образцах ПЭ+ +11,7% ПАН (кривая 3), ПЭ+11% ПАН (кривая 4) и ПЭ+15,7% ПАН (кривая 5) в координатах $\lg(1-Q_t/Q_\infty) - t$, из наклона прямолинейного участка которых определены величины усредненного коэффициента диффузии паров n -гексана в «барьерном» слое. Для образцов исходного ПЭ и ПЭ+9,7% ПАН коэффициенты диффузии определены из наклона начального прямолинейного участка кинетических кривых сорбции, представленных в координатах $\bar{c}(t)/\bar{c}_m^{\text{ПСП}} - \sqrt{t}$ (рис. 1, кривые 1 и 2), согласно соотношению [6]

$$\frac{\bar{c}(t)}{\bar{c}_m^{\text{ПСП}}} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi L^2}}$$

В таблице приведены значения коэффициентов диффузии, равновесных величин сорбции в сополимере $\bar{c}_m^{\text{ПСП}}$ и в «барьерном» слое $\bar{c}_m^{\Delta L_0}$. Из таблицы видно, что растворимость диффузанта в «барьерных» слоях становится значительно ниже, чем в ПЭ и даже в ПАН. В то же время коэффициент диффузии, снизившийся в результате прививки более чем в 400 раз, остается во всех случаях выше, чем для пленки ПАН, полученной из раствора. Такое соотношение величин $D^{\Delta L_0}$, $\bar{c}_m^{\Delta L_0}$ и $\bar{c}_m^{\text{ПАН}}$ объясняется морфологическими различиями полимеров, образующих барьерные слои и пленки, отливаемые из растворов. Барьерные слои, полученные в результате прививки ПАН, имеют преимущественно глобуллярное строение, причем глобулы, образовавшиеся в режиме гетерогенной полимеризации и частично сплоченные излучением, характеризуются весьма малой растворимостью в них гексана и играют роль малопроницаемого наполнителя. Однако они не образуют сплошного слоя, аналогичного пленкам, отлитым из раствора, и поэтому коэффициент диффузии в барьерном слое остается сравнительно высоким.

Таким образом, снижение проницаемости в гетерогенных привитых сополимерах обусловлено как уменьшением растворимости диффузанта в барьерном слое, так и уменьшением коэффициента диффузии, причем последний фактор, несмотря на глобуллярную структуру барьерного слоя, играет основную роль и связан с формированием в диффузионных трактах привитого ПАН, обладающего малыми размерами флюктуирующих элементов свободного объема [7].

ЛИТЕРАТУРА

- Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 124.
- Красногоров А. И., Табалин Е. Н. Физические свойства полиэтилена, модифицированного радиационной прививкой поликарилонитрила.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 450.
- Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А., Красногоров А. И. Влияние скорости инициирования прививки на свойства радиационно-привитых пленок и волокон.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 842.

4. Бабкин И. Ю., Гордсев Ю. М., Косалко Б. А. Распределение привитого полиакриловитрила в ультратонких перхлорвиниловых волокнах.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2136.
5. Бабкин И. Ю., Красногоров А. И., Митин М. М. Высокочувствительный прибор для изучения кинетики сорбции газов и паров различными материалами.— Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 1, с. 113.
6. Васенин Р. М., Чернова И. В. Исследования кинетики сорбции паров метилового спирта полиамидом.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1763.
7. Allen S. M., Fujii M., Stannett V., Hopfenberg H. B., Williams J. L. The barrier properties of polyacrylonitrile.— J. Membr. Sci., 1977, v. 2, № 2, p. 153.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19.V.1980

ON DIFFUSION OF VAPORS IN «BARRIER» LAYERS OF RADIATION-GRAFTED POLYETHYLENE FILMS

Babkin I. Yu., Krasnogorov A. I.

Summary

The kinetics of sorption of *n*-hexane vapors in heterogeneous PE films with barrier layer of grafted PAN has been studied. On the basis of microscopic observations and microinterference pattern of crosswise cuts as well as kinetic curves of sorption the scheme of the structure of heterogeneous films and an approach to the calculation of coefficients of diffusion and of solubility in barrier layers are proposed. From the values of these coefficients in PE and PAN films and in barrier layers of PE film obtained by radiation grafting of PAN a conclusion about the morphological differences between barrier layers and films obtained from solution is made. As a result of globular structure of barrier layers the coefficient of diffusion in them is much higher than in PAN film.