

УДК 541.64:533.15

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

*Будтов В. П., Воробьев В. П., Ганн Л. А.,
Мясников Г. Д.*

Проведено исследование влияния степени вытяжки λ на величину коэффициентов диффузии D и газопроницаемости k аргона и гелия пленок полиэтилена низкого давления при разной скорости вытяжки. Показано, что при $\lambda < 2-3$ величина D уменьшается вне зависимости от условий приготовления и деформирования пленок. Дано теоретическое объяснение этому эффекту, связанное с уменьшением подвижности звеньев цепей в аморфной фазе полиэтилена. При $\lambda > 3-4$ наблюдается влияние скорости вытяжки и условий приготовления пленок. При этом для некоторых пленок появляется специфическая зависимость D от давления газов, что свидетельствует о наличии капиллярного механизма газопереноса. Дано качественное объяснение эффекта влияния на D скорости вытягивания. Определены времена релаксации (~ 1 с) структурных элементов материала.

Известно [1, 2], что процессы массопереноса в кристаллических полимерах определяются не только размерами пенетрантов и их взаимодействием с полимером, но и структурой материала, строением его кристаллической и аморфной фаз. В процессе деформации таких материалов происходит трансформация ламеллярной структуры в фибриллярную, что и определяет особые свойства ориентированных материалов (высокая прочность и высокий модуль материалов) [3, 4]. В связи с этим могут изменяться параметры процесса диффузии низкомолекулярных веществ через пленки полимера. Подобные эффекты исследованы во многих работах [2, 5]. Изучение процессов массопереноса жидкостей или пенетрантов, способных к взаимодействию с полимером, приводило к осложнению интерпретации наблюдаемых закономерностей. С другой стороны, не исследовано влияние скорости вытяжки, что представляется особенно важным при построении физико-химических основ технологии получения высокопрочных и высокомодульных пленок и волокон.

Цель данной работы — изучение влияния степени вытяжки и скорости вытяжки на газопроницаемость и величины коэффициентов диффузии пленок ПЭ низкого давления (ПЭНД). В качестве газов были выбраны гелий и аргон, для которых взаимодействием с матрицей можно было пренебречь.

Образцы пленок ПЭНД были получены из ПЭ марки 20908-040 плотностью $\rho = 945,2 \text{ кг}/\text{м}^3$ и с показателем текучести расплава $4,46 \text{ г}/10 \text{ мин}$. Исходную пленку-заготовку толщиной 0,02–0,03 см получали методом экструзии через плоскощелевую головку при $503 \pm 5 \text{ К}$. Затем пленку подвергали вытяжке на опытно-промышленной установке ориентации валкового типа. Необходимая степень вытяжки (отношение длины вытянутого образца к его исходной длине) достигалась за счет разности скоростей двух групп приводных и тянувших валков и определялась отношением их скоростей.

Начальная скорость деформации i при $\lambda = 2$, рассчитанная по формуле, приведенной в работе [6], составила 540 (образец А), 2000 (образец В) и $6700\%/\text{мин}$ (образец С). Изменение скорости деформации при вытяжке приведено на рис. 1. Образцы В и С ориентировали при температуре валка ориентации $368 \pm 1 \text{ К}$ с предварительным подогревом до $363 \pm 1 \text{ К}$. Образец А получали без предварительного подогрева при температуре валка ориентации $388 \pm 1 \text{ К}$. Время прогревания образца А составляло 220 с, образца В — 88 с и образца С — 40 с.

Коэффициенты диффузии D и газопроницаемости k определены манометрическим методом [7] при $293 \pm 0,5 \text{ К}$ в интервале давлений газа $13,3$ – $86,6 \text{ кПа}$. Погрешность определения коэффициента диффузии не превышала $\pm 15\%$, коэффициента газопроницаемости $\pm 10\%$. Использовали гелий и аргон высокой чистоты.

Плотность пленок ρ образцов А, В и С определяли флотационным методом по ГОСТ 15139-69.

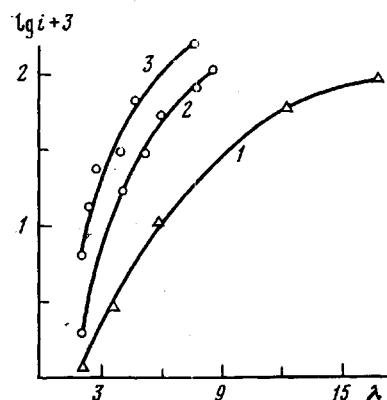


Рис. 1. Зависимость скорости деформации от степени вытяжки образцов А (1), В (2) и С (3)

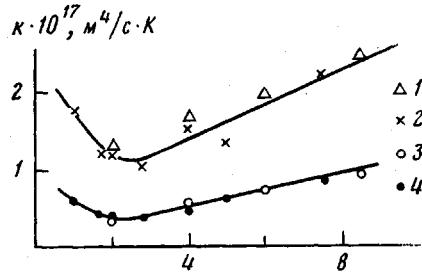


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости ПЭ аргоном (1, 2) и гелием (3, 4) от степени вытяжки образцов В (1, 3) и С (2, 4)

На рис. 2, 3 приведена зависимость k и D от λ для образцов В и С. Для этих пленок не наблюдали зависимость k и D от давления газа p .

Для образца А значения k и D для аргона представлены в таблице. При $\lambda > 4$ была установлена зависимость k и D от p . При $p > 39,99$ кПа наблюдали такое резкое возрастание потока аргона через пленку, что измерить величину потока газа не представлялось возможным. Наличие такой резкой зависимости k и D от p свидетельствует о капиллярном течении газа. На рис. 4 приведены зависимости ρ от λ .

Значения k и D аргона для образцов ПЭНД
($i=540$ %/мин, 293 К)

| Степень вытяжки λ | Давление аргона, кПа | $D \cdot 10^{12}$, m^2/c | $k \cdot 10^{18}$, $m^4/c \cdot K$ |
|---------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 2,07 | 83,3 | 7,5 | 2,5 |
| 3,61 | 82,1 | 13,0 | 3,8 |
| 5,88 | 21,4 | 13,0 | 4,8 |
| 8,32 | 15,0 | 4,7 | 3,4 |
| 8,32 | 22,9 | 6,5 | 3,4 |
| 8,32 | 35,9 | 19,0 | 455 |

Сопоставление наблюдаемых зависимостей D от λ с соответствующими зависимостями $\rho(\lambda)$ показывает, что нет четкой корреляции между этими закономерностями. Анализ зависимостей $\rho(\lambda)$ показывает, что на первой стадии вытяжки ($\lambda < 2$) образец уплотняется, на второй ($2 < \lambda < 4-7$) плотность образца не меняется и не зависит от скорости деформации. На третьей стадии ($\lambda \sim 4-8$) происходит дальнейшее уплотнение образца, что связано с процессами разрушения ламеллярной структуры и фибрillизацией пленок ПЭНД. Существенным здесь является та величина λ , при которой увеличивается плотность: для образца С — $\lambda = 4-4,5$, для образца В — $\lambda = 4-5$, для образца А — $\lambda = 7-9$. Интересно отметить, что эти значения λ соответствуют величинам $i \sim 30 \cdot 10^3$ %/мин. Такое предельное значение скорости деформации (5 c^{-1}), при которой резко возрастает плотность, связано, как мы предполагаем, с определенным временем ориентации (релаксации $\sim 0,2$ с) первоначальных элементов структуры. Если время внешнего воздействия меньше времени ориентации этих элементов, то происходит их разрушение и образование новых структурных элементов с повышенной плотностью.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов диффузии D аргона от λ для образцов В и С. Видно, что с ростом λ величина D уменьшается.

Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии аргона от степени вытяжки пленки ПЭ образцов В (1) и С (2)

Рис. 4. Зависимость плотности ориентированных пленок от степени вытяжки образцов А (1), В (2), С (3) и ПЭ (по данным работы [9]) (4)

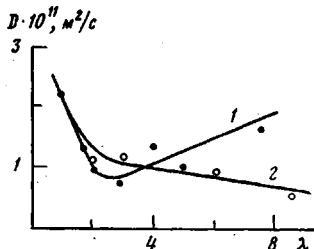


Рис. 3

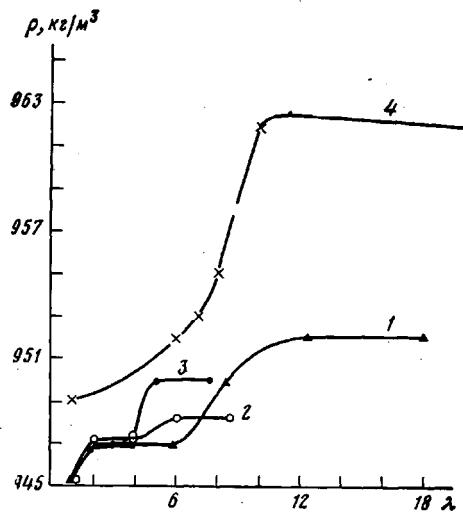


Рис. 4

При этом для образца В при $\lambda > 2$ наблюдается более медленное уменьшение D с ростом λ , в то время как для образца С зависимость D от λ проходит через минимум в области $\lambda \approx 2-3$ и при дальнейшем увеличении λ коэффициент D возрастает. Подобные зависимости наблюдались также и для других систем [2, 8]: при исследовании проницаемости через двухосноориентированные пленки и самодиффузии молекул полизопрена (ПИ).

На рис. 5 приведено относительное изменение $D(\lambda)/D(1)$ от λ при различных скоростях деформации (образцы В и С), а также данные, полученные в работе [9] для диффузии через пленки ПЭНД при скорости деформации $\approx 50\%/\text{мин}$. Видно, что при $\lambda < 3$ полученные зависимости D от λ близки, что свидетельствует об отсутствии влияния скорости деформации на $D(\lambda)$. В то же время при $\lambda > 3$ наблюдается влияние скорости деформации на $D(\lambda)$.

Аналогичное влияние λ и скорости деформирования наблюдается и при анализе коэффициентов самодиффузии ПИ [8]. При быстром растяжении наблюдается экстремальная зависимость D от λ . После отжига при постоянной длине, т. е. после релаксации внутренних напряжений, D падает с ростом λ . При этом зависимость D от λ близка к той, что наблюдается и для ПЭ при медленной скорости растяжения.

Таким образом, представленная совокупность данных свидетельствует о том, что в области небольших вытяжек ($\lambda < 3$) наблюдается единый механизм растяжения подвижных гауссовых цепей, которые и определяют падение D с ростом λ .

Рассмотрим возможный механизм объяснения наблюдавших закономерностей в этой области λ ($\lambda < 3$). В работе [2] было высказано предположение, что подобная зависимость D от λ определяется изменением упругой энергии растянутых гауссовых цепей, т. е. $\ln[D(1)/D(\lambda)] \sim [\lambda^2 - (1/\lambda)]$. Видно, что представленные данные не соответствуют указанным закономерностям.

В работе [5] была рассмотрена модель деформации аморфной фазы частично-кристаллического полимера при сохранении его надмолекулярной структуры. В этой модели было учтено, что при деформации изменяется подвижность только «проходных» цепей, связывающих соседние кристаллические участки. При этом было учтено распределение проходных цепей по длинам. Было найдено, что распределение таких цепей по длинам имеет вид криволинейной трапеции, что соответствует экспериментальным данным [10]. Было показано, что напряженная проходная цепь может быть не разорванной при растяжении на единицу расстояния благодаря изменению конформации цепи или «выскальзыванию» цепи из крис-

тактической зоны. Было показано, что отношение коэффициентов диффузии при λ и $\lambda(1+\varepsilon)$ (ε – деформация материала) равно

$$\ln \frac{D(\lambda)}{D[\lambda(1+\varepsilon)]} \cong a\varepsilon, \quad (1)$$

где $a = \frac{\beta}{f} \cdot \frac{\lambda_m}{1-\alpha} W_m$; β – константа, близкая к единице; f – доля свободного объема недеформированного образца; α – степень кристалличности; W_m – вероятность образования проходной цепи длиной m ; m – длина аморфной прослойки в единицах звеньев цепи.

Для изученных систем величина $\ln \frac{D(1)}{D(\lambda)}$ пропорциональна λ при

$\lambda < 3$ для всех образцов и пропорциональна λ во всей области λ (обсуждаемой здесь) при малых скоростях деформации. Величина $a=0,45-0,7$, что близко к предсказываемым моделью результатам [5].

Рассмотрим теперь данные в области $\lambda > 3$. В этой области уже наблюдаются резкие перестройки надмолекулярных образований, поэтому развитая в работе [5] теория не может быть применена. Характерной особенностью закономерности $D(\lambda)$ в этой области является существенное влияние скорости деформации i на величину D . Если для ПИ сравнительно легко прийти к равновесной структуре (переход от кривой 5 к 4 рис. 5), то для кристаллических материалов структура, полученная при быстром растяжении, «заморожена».

Естественно предположить, что подобное влияние скорости деформирования определяется тем обстоятельством, что при быстром растяжении структурные элементы не успевают ориентироваться, и происходит структурная перестройка. При структурных перестройках могут появиться области с повышенной подвижностью элементов цепей (разрывы проходных цепей). Вероятность появления таких областей при единичной деформации [5]

$$\varphi = e^{-1/\tau v}, \quad (2)$$

где τ – время релаксации элемента, v – скорость растяжения (в с^{-1}). В общем случае выражение для φ будет значительно сложнее, так как для частично-кристаллического полимера разумно ожидать широкого распределения по τ из-за локальной структурной неоднородности. Однако в первом приближении мы полагаем, что соотношение для φ применимо для рассматриваемого случая.

Наличие областей с повышенной подвижностью элементов цепей будет характеризоваться коэффициентом D_p . Тогда суммарный коэффициент диффузии D_c

$$D_c = D(1-\varphi) + \varphi D_p, \quad (3)$$

где величина D характеризует подвижность в аморфной области, где нет разрывов цепей. Для рассматриваемого случая D равно коэффициенту диффузии через пленку ПЭ, растянутого с малой скоростью (рис. 3, кривая 2).

Соотношение (3) удобно преобразовать к виду

$$\lg \left(\frac{D_c}{D} - 1 \right) = \lg \left(\frac{D_p}{D} - 1 \right) - \frac{0,434}{\tau v} \quad (4)$$

На рис. 6 представлена зависимость $\lg \left(\frac{D_c}{D} - 1 \right)$ от $1/i$. Характерно,

что эта зависимость выражается близкими кривыми для пленок В и С, в то время как на рис. 2 наблюдается существенно различная зависимость D от λ для этих образцов. Криволинейность экспериментальной зависимости $\lg \left(\frac{D_c}{D} - 1 \right)$ от $1/i$, вероятно, связана с наличием локальной структур-

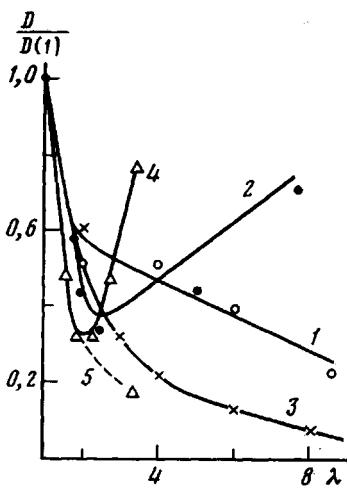


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость относительного изменения коэффициента диффузии от степени вытяжки образцов В (1), С (2), ПЭ (по данным работы [9]) (3), ПИ (по данным работы [8]) (4) и ПИ (по данным работы [8]) после отжига (5)

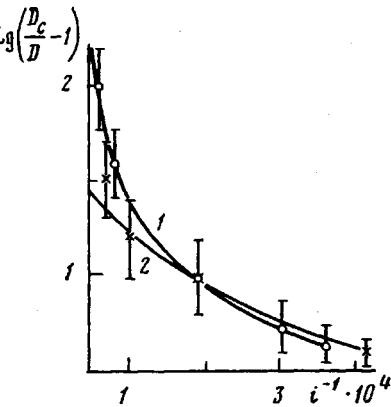


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $\lg \left(\frac{D_c}{D} - 1 \right)$ от i^{-1} для образцов В (1) и С (2)

ной неоднородности, что приводит к полидисперсности по τ . В первом приближении эта зависимость может быть описана прямой

$$\lg \left(\frac{D_c}{D} - 1 \right) \cong 1,6 - \frac{3 \cdot 10^3}{i} = 1,6 - \frac{0,5}{v}, \quad (5)$$

где i выражено в %/мин, а v — в s^{-1} . Отсюда величина $\tau \sim 1$ с, что близко к оценке τ по данным $\rho(\lambda)$. Таким образом, если процесс единичной деформации происходит за время, большее 1 с, то имеет место релаксация (ориентация или другие виды движения) структурных элементов, и области с повышенным коэффициентом диффузии не образуются. При более быстром растяжении происходит образование таких областей. При этом коэффициент диффузии D_p в ~ 40 раз больше, чем D . Критическое значение скорости деформации составляет $\sim 10^4$ %/мин. Эта скорость достигается при $\lambda \approx 3$ для образца В и $\lambda \approx 2$ для образца С. Именно в этих областях λ и наблюдаются соответствующие искривления зависимости $D(\lambda)$ и $\rho(\lambda)$.

Полученные соотношения и предложенная качественная интерпретация закономерностей позволяют предложить соотношение для D , описывающее экспериментальные данные

$$D(\lambda, i) = D(1) \cdot 10^{-0,2\lambda} \cdot (1 + 10^{1,6 - (3 \cdot 10^3)/i}) \quad (6)$$

Необходимо отметить, что это эмпирическое соотношение описывает только величины D для пленок ПЭ, изученные в нашей работе. Однако структура уравнения (6), как нам кажется, имеет общее значение.

Несколько особое положение по величинам газопроницаемости занимает пленка ПЭНД (образец А). При больших вытяжках наблюдается зависимость k и D от p (таблица). При этом уменьшение давления (или повторные измерения при малом давлении) дает тот же результат, что и первоначальный. Это свидетельствует о том, что возникающие капилляры закрываются при уменьшении давления, т. е. диаметр капилляра зависит от давления газа. Необходимо отметить, что для образцов В и С этот эффект не наблюдался.

Таким образом, проведенное исследование коэффициентов диффузии аргона через ориентированные пленки ПЭНД позволило выяснить влияние

как степени вытяжки, так и скорости деформирования. Тот факт, что D зависит от λ и i , условий приготовления пленок и неоднозначным образом связан с плотностью образцов, объясняет многообразие эмпирических закономерностей для газопроницаемости пленок частично-кристаллических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
2. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. М.: Химия, 1980. 248 с.
3. Peterlin A. Mechanical properties of fibrilar structure. Appl. Sci. Publ. Ltd, England, 1979, ch. 10, p. 279.
4. Марухин В. А., Мясников Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. М.: Химия, 1977. 236 с.
5. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 194.
6. Мясников Г. Д., Южин В. М., Рудигер Я. А. с. 539900 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1976, № 47, с. 80.
7. Будтов В. П., Воробьев В. П., Сажин Б. И. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы, Деп. № 210-74, 1974.—Опубл. РЖ ВИНТИ 1974, № 10, 10E354.
8. Захаров Г. М. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 3, с. 453.
9. Jasuda H., Peterlin A. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 2, p. 531.
10. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 144.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
15.VII.1981

GAS PERMEABILITY OF ORIENTED POLYETHYLENE FILMS

Budtov V. P., Vorob'ev V. P., Gann L. A., Myasnikov G. D.

Summary

The influence of the degree of stretching λ on the value of coefficients of diffusion D and gas permeability K of argon and helium for LDPE films has been studied at various rates of stretching. At $\lambda < 2-3$ the D value was shown to decrease for any conditions of preparation and deformation of films. This effect was theoretically explained by the decrease of mobility of chains units in amorphous phase of PE. At $\lambda > 3-4$ the effect of the rate of stretching and conditions of the preparation of films on the D value was observed. For some films the specific dependence of D on the gases pressure was found pointed out the capillary mechanism of the gas transfer. The effect of stretching rate on D value was qualitatively explained. The relaxation times (~ 1 s) of structural elements of the material were determined.