

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИКАРБОНАТА

Музовская И. Ю., Малкин А. Я.

Разработана методика, позволяющая осуществить разделение потока диффузанта через поры и диффузионного потока, обусловленного активационным процессом массопереноса. Методика использована для определения коэффициентов проницаемости и диффузии CO_2 в ориентированном ПК, в котором при ориентации возникает значительное количество микродефектов.

Полимерные пленки широко используются в качестве изолирующих, герметизирующих и разделительных элементов в различных конструкциях, и в этом отношении решающее значение имеют их диффузионные характеристики. К настоящему времени накоплен довольно большой объем информации, касающейся таких характеристик полимерных материалов. Однако ориентация полимерных пленок как непосредственно в процессе получения, так и при последующем растяжении в процессе эксплуатации приводит к существенному изменению их диффузионных параметров. При этом направление изменения диффузионных характеристик в зависимости от природы полимера не всегда происходит в одну сторону, поскольку ориентация сопровождается сложными и неоднозначными структурными превращениями [1]. Кроме того, при больших деформациях в полимере возможно появление микродефектов (крайзов) и трещин, что ведет к резкому увеличению массопереноса через пленочный образец [2].

В литературе имеются экспериментальные данные, иллюстрирующие влияние деформаций на явления переноса в таких традиционных пленочных материалах, как ПЭ, ПЭТФ. В последнее время для получения пленок используют новые материалы — поликарбонат и другие термостойкие полимеры. Поэтому особое значение приобретает исследование диффузионных свойств подобных полимеров, в частности выяснение вопроса о влиянии ориентации полимера на массоперенос. Так, в работе [3] при изучении диффузии кислорода в ПК было показано, что приложение растягивающего напряжения заметно увеличивает коэффициент диффузии D , а приложение сжимающих нагрузок приводит к уменьшению D . В работе [4] исследовано влияние растяжения ПК на его проницаемость по азоту. Одноосная деформация, равная 4,8%, вызывает общее увеличение проницаемости ПК на 68%, причем установлено, что увеличение проницаемости до 3% деформации обусловлено увеличением свободного объема полимера, в то время как наблюдаемое увеличение проницаемости свыше 3% деформации происходит за счет появления в ПК крейзов. Возникновение дефектов такого рода и связанное с этим изменение механизма переноса препятствует установлению однозначной корреляции между изменением диффузионных характеристик полимера и его структурными параметрами. Основную методическую трудность составляет разделение двух эффектов: одного, связанного с собственно ориентацией гомогенной матрицы, и другого, обусловленного образованием микротрещин, которые в большем или меньшем количестве неизбежно возникают при растяжении полимерных пленок.

В настоящей работе разработана методика, позволяющая осуществить разделение двух потоков: потока диффузанта через поры — фазового и диффузионного, обусловленного активационным процессом массопереноса, что позволило в принципе преодолеть эту трудность. Методический принцип подхода к решению этой проблемы основан на использовании в качестве диффузанта газа, который имеет в ПК большие времена запаздывания. Это позволяет разделить (при соответствующем выборе толщины образца) диффузионный и фазовый потоки. Как показали предварительные исследования, наиболее удобным диффузантом такого рода является CO_2 .

В работе использовали отечественный ПК марки ПК-5 с $M=3 \cdot 10^4$, определенной вискозиметрически в растворе метиленхлорида при 20°. Вязкость η растворов ПК в указанном растворителе зависит от среднечисленной ММ по уравнению $[\eta]=K[M]^{\alpha}$, где $K=1,1 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha=0,82$ [5].

Исходные пленочные образцы получали методом полива 10%-ного раствора ПК в метиленхлориде на стеклянную подложку с последующей сушкой образцов под вакуумом до постоянного веса в течение 3 ч при 50°.

Одноосную ориентацию осуществляли на разрывной машине «Инстрон» со скоростью движения захватов 2 мм/мин при комнатной температуре. Степень растяжения при ориентации составляла 50%.

Проницаемость пленочных образцов изучали методом стационарного потока с использованием датчика по сечениям ионизации [6]. Величину D рассчитывали с учетом приборного запаздывания, как описано в работе [7].

Смысл использованного в работе методического приема состоит в следующем. Измеряется поток проникшего через образец диффузанта $I(t)$. Для чисто диффузионного переноса временная зависимость имеет вид, показанный на рис. 1 (кривая I). Зависимость $I(t)$ характеризуется некоторым более или менее протяженным участком запаздывания и затем нарастанием потока с выходом на прямую, т. е. на стационарное значение I_∞ . На рис. 1 для удобства сравнения все кривые пронормированы по стационарному значению I_∞ , так что при $t \rightarrow \infty$ $I/I_\infty = 1$. Аналитическая фор-

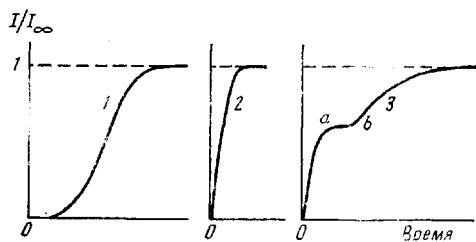


Рис. 1

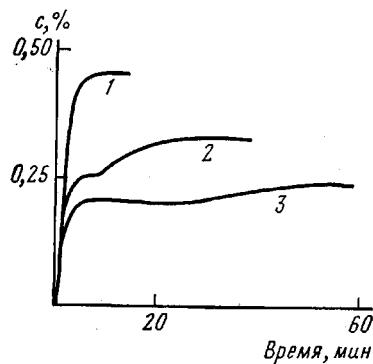


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые изменения относительного количества диффузанта, проникающего через пленочные образцы полимера для случая диффузионного переноса (1), течения через поры (2) и суммарного переноса (3). Пояснения в тексте

Рис. 2. Изменение концентрации CO_2 во времени в потоке газа-носителя для образцов ПК толщиной 20 (1), 45 (2) и 100 мкм (3)

ма кривой 1 отвечает в простейшем случае соответствующему решению уравнения Фика. Другой крайний случай представлен кривой 2 – здесь нет начального участка запаздывания: зависимость $I(t)$ быстро нарастает и достигает стационарного значения I_∞ . Такой вид зависимости характерен для течения через микропоры. Последний случай, схематично обозначенный кривой 3, представляет основной интерес для целей настоящей работы, поскольку здесь отчетливо разделяются два эффекта: в области до точки a имеет место только поток через поры и по отношению к плато ab диффузионный поток отсутствует, а область Ob – время запаздывания для диффузионного потока, который развивается далее по обычным законам переноса. Поэтому в случае, когда экспериментально наблюдаются кривые типа 3, удается расчленить полный поток $I(t)$ на его составляющие – течение через поры и диффузионный перенос, и для второй составляющей можно вычислить обычными методами коэффициент диффузии, т. е. решить основную задачу, поставленную в настоящей работе – оценить раздельно коэффициент диффузии в ориентированном ПК, методически исключив эффект течения через микропоры.

Для решения поставленной задачи основное принципиальное значение имеет выбор толщины пленки δ , поскольку от нее зависит относительная роль эффектов фазового и диффузионного переноса, т. е. сама возможность определения коэффициента диффузии в ориентированных пленках. В настоящей работе определяли диффузионные параметры пленок ориентированного ПК трех типов – с толщиной δ 15–20, 40–45 и 90–100 мкм. Вид кинетических кривых, соответствующих образцам указанных типов толщин, показан на рис. 2. Для удобства сравнения по оси ординат приводится концентрация CO_2 в потоке газа-носителя. Как видно из рис. 2, уменьшение толщины пленки (кривая 1) приводит к наложению диффузионного и фазового потоков и к невозможности расчета параметров диффузионного переноса. Увеличение толщины пленки (рис. 2, кривая 3) значительно удлиняет продолжительность эксперимента и, что самое главное, снижает его точность. Поэтому остановились на оптимальной толщине ориентированного ПК, равной 45–50 мкм.

Рассмотрим теперь основные экспериментальные данные, представленные на рис. 3 и полученные при исследовании ориентированной пленки толщиной 45 мкм, испытанной при разных температурах. Там же показана зависимость $I(t)$, нормированная по I_∞ для неориентированного образца той же толщины. Сравнение кривых 1 и 2–5 убедительно показывает, что ориентация ПК действительно приводит к появлению в образце значительного количества микродефектов. Но четкое разделение кинетической кривой 2 на две составляющие (фазовую I_ϕ и диффузионную I_D) позволило определить диффузионные характеристики ПК путем вычитания из полного потока его фазовой составляющей.

Ниже приводятся полученные значения полной проницаемости P , проницаемости, обусловленной только диффузионным переносом P_D , и коэффициента диффузии D исходной неориентированной (величины в числителе) и ориентированной до образования шейки (в знаменателе) пленок ПК

$P \cdot 10^{16}$, моль·м ² ·с·Па	$22.0 \pm 1.0 / 49 - 65$
$P_D \cdot 10^{16}$, моль·м ² ·с·Па	$22.0 \pm 1.0 / 16.8 \pm 1.0$
$D \cdot 10^{13}$, м ² /с	$5.6 \pm 0.3 / 4.0 \pm 0.3$

Здесь хорошо видны следующие эффекты. Во первых, для неориентированной пленки $P = P_D$, т. е. в ней нет пор. Во-вторых, значения P и P_D ориентированных образцов ($P \gg P_D$) существенно отличаются. Это связано с тем, что при переходе от изотропной к ориентированной пленке возникает микропористость. В-третьих, очевидно, что вследствие собственно ориентации как P_D , так и значения D уменьша-

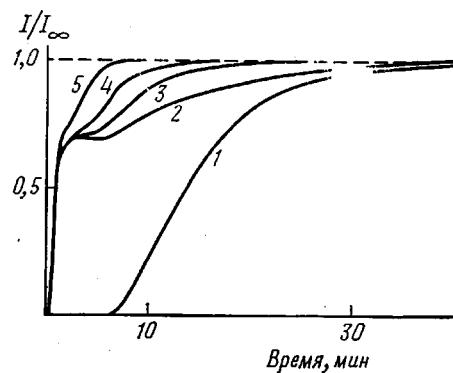


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые изменения относительного количества CO_2 , диффундирующего через пленки неориентированного (1) и ориентированного ПК (2-5) при 20 (1, 2), 30 (3), 40 (4) и 50° (5)

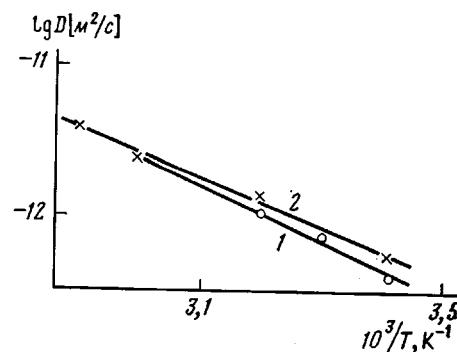


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента D для CO_2 в ориентированном (1) и неориентированном ПК (2)

ются. Довольно значительный разброс наблюдаемых значений проницаемости P ориентированного ПК (колебания до $\pm 15\%$ от среднего значения), по сравнению с существенно меньшими колебаниями значений P исходной пленки (до $\pm 5\%$), обусловлено, очевидно, неодинаковым количеством случайно образующихся дефектов в разных образцах.

Значения P_D и D получены в настоящей работе для двух крайних случаев — исходного неориентированного ПК и предельно ориентированной (перешедшей в «шайку») пленки. В качестве простейшей рекомендации для оценки значений P_D и D деформированных (но не перешедших в шайку) пленок при меньших, чем созданные в данной работе, значениях деформации можно воспользоваться линейной интерполяцией между крайними значениями этих параметров.

Таким образом, из полученных результатов следует, что при ориентации ПК коэффициенты P_D и D уменьшаются. Однако этот эффект выявляется, только если исключить существенный побочный фактор — образование субмикропористости со связанным с ней иным механизмом проницаемости пленок. Наблюданное снижение P_D и D , видимо, обусловлено тем, что ориентация ПК приводит к упорядочению структурных элементов в полимере и тем самым к снижению свободного объема, определяющего скорость диффузионного переноса.

Для сопоставления интенсивностей фазового и диффузионного потоков особый интерес представляют измерения $I(t)$ при различных температурах. Дело в том, что I_Φ определяется (при одном и том же размере пор) вязкостью газа, которая в данном диапазоне температур меняется незначительно, так что температурная зависимость I_Φ практически не должна быть заметна. Но поток I_D в значительно большей степени зависит от температуры, поскольку эта зависимость определяется гораздо более сильной экспоненциальной зависимостью коэффициента D : $D = D_0 e^{-E/RT}$ [8], где D_0 — предэкспонента, E — энергия активации процесса массопереноса, R — газовая постоянная, T — температура.

Действительно, прямые измерения показали, что I_Φ практически не меняется с ростом температуры (рис. 3, кривые 2-5), а I_D значительно возрастает. При этом происходит постепенное вырождение кривой 2, изображенной на рис. 3, что приводит к невозможности разделения диффузионного и фазового потоков при дальнейшем повышении температуры. Температурная зависимость коэффициента D подчиняется закону Аррениуса (рис. 4). Сравнение кривых для ориентированного и неориентированного ПК показало, что энергия активации диффузионного процесса в ориентированном ПК ($34 \pm 1,0$ кДж/моль), хотя и близка к энергии активации процесса переноса для неориентированных образцов ($32 \pm 1,0$ кДж/моль), но все же имеет место систематическое смещение значений D при переходе от изотропного к ориентированному ПК (рис. 4), что, по-видимому, также можно трактовать как отражение упорядочения элементов структуры ПК при ориентации.

Таким образом, эксперименты, проведенные при различных температурах, подтвердили правомерность развивающегося подхода к анализу и разделению вкладов диффузионного и гидродинамического потоков через ориентированные полимерные пленки, содержащие большое количество субмикропор, так что развитая методика может иметь общее значение для выявления относительной роли крейзообразования и ориентационных эффектов в явлениях массопереноса через полимерные пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980, с. 143.
2. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980, с. 67.
3. Barker R. E. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 166, p. 553.
4. Smith T. L., Adam R. E. Polymer, 1981, v. 22, № 13, p. 299.
5. Schulz G. V., Horbach A. Makromolek. Chem., 1959, B. 29, № 1/2, S. 93.
6. Музовская Н. Ю., Тихомирова Н. С., Малкин А. Я. Производство и переработка пластических масс и синтетических смол. М.: НИИТЭХИМ, 1983, № 1, с. 39.
7. Музовская Н. Ю., Кузнецов В. В., Тихомирова Н. С., Чалых А. Е., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 1110.
8. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 39.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
29.IV.1985

INFLUENCE OF ORIENTATION ON DIFFUSIONAL CHARACTERISTICS OF POLYCARBONATE

Muzovskaya N.Yu., Malkin A.Ya.

Summary

The technique of separation of the diffusant flow through pores and diffusional flow related with the activation process of mass transfer has been worked out. This technique was used to determination of coefficients of permeability and diffusion of CO₂ in oriented polycarbonate having many microdeffects.