

УДК 541.64:532.723

© 1991 г. М. А. Маркевич, В. Н. Стогова, А. Я. Горенберг

**СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ТОЛУОЛА
В СМЕСЯХ ПЭНП – ПВХ**

Интервальным методом исследовали сорбцию и диффузию толуола в смесях ПЭНП – ПВХ на основе порошков, полученных методом упругодеформационного измельчения. ПЭНП активен, а ПВХ неактивен к парам толуола. Установлено, что первый цикл сорбции паров толуола в пленках смесей полимеров протекает существенно медленнее второго и последующих сорбций, что обусловлено медленной релаксацией неравновесной структуры полимеров, образованвшейся при формировании образцов. Предельные значения сорбции возрастают при увеличении содержания ПВХ в смеси, по-видимому, в результате увеличения микропустот. Коэффициент диффузии толуола в смесях ПЭНП – ПВХ уменьшается при увеличении содержания ПВХ. Толуол сорбируется в полимерных смесях в виде кластеров.

Известно, что свойства полимерных материалов можно варьировать в широких пределах путем использования смесей. При этом полимерные смеси могут быть термодинамически как совместимыми, так и несовместимыми. Охлаждение расплава полимерных смесей, имеющих ВКTP, приводит к фазовому расслоению полимеров. В случае несовместимых полимеров фазы разделены полностью. Однако скорость охлаждения всегда конечна, и поэтому разделение фаз часто происходит не полностью, что приводит к частичному перекрыванию фаз с образованием термодинамически неустойчивого пограничного слоя. Кроме того, ввиду конечной скорости охлаждения отдельные фазы полимеров могут находиться в неравновесном напряженном состоянии. Эти эффекты в значительной степени предопределяют многие эксплуатационные свойства полимерных смесей (физико-механические, вязкоупругие, сорбционные и др.) и их стабильность [1, 2].

В настоящей работе исследованы особенности сорбции и диффузии паров толуола в пленках двух термодинамически несовместимых полимеров – ПЭНП марки 10802-020 ($\rho=0,918 \text{ г}/\text{см}^3$), показатель текучести 2,0 г/10 мин) и ПВХ марки С-70 ($\rho=1,39 \text{ г}/\text{см}^3$, $M=8,2 \cdot 10^4$).

Полимерные пленки смесей ПЭНП – ПВХ готовили прессованием из порошков, которые предварительно получали методом упругодеформационного смещения и измельчения [3, 4] смеси полимеров требуемого состава, размер частиц составлял 10–100 мкм. Пленки прессовали под давлением 10 МПа при 160° в течение 10 мин. Охлаждение образцов проводили обдувом холодным воздухом в одинаковых условиях, скорость охлаждения 10–15 К/мин.

При охлаждении расплава смеси ПЭНП – ПВХ происходит кристаллизация ПЭНП в интервале температур 90–50° и стеклование ПВХ при 90°, оба этих процессы идут параллельно в расплаве аморфной фазы ПЭНП. Подобные условия формирования образцов могут приводить как к изменению морфологии полимеров, так и к образованию внутренних напряжений в непрерывной фазе ПЭНП и на частицах – включениях ПВХ, т. е. к образованию неравновесной структуры полимерной смеси.

Выбор толуола как растворителя основан на том, что он является активным лишь по отношению к одному из полимеров (ПЭ) и неактивен по отношению к другому (ПВХ). Использование растворителей подобного типа дает возможность установить особенности структуры полимерных смесей.

Исследование сорбции и диффузии паров растворителя в полимерных пленках проводили интервальным сорбционным методом [5]. Изменение массы образца в процессе сорбции фиксировали по удлинению кварцевой спиралы с чувствительностью 0,817 мг/мм с точностью 1 мкм. Все измерения осуществляли на пленках толщиной 150–200 мкм и весом 50–80 мг.

Исследование кинетики сорбции проводили при различных фиксированных дав-

лении паров сорбата, последовательно повышая давление паров: на каждом этапе выдерживали образец до достижения постоянного веса, и лишь после этого устанавливали новое, более высокое давление паров и далее определяли изменение веса образца.

Все измерения диффузии и сорбции паров толуола каждой полимерной пленкой проводили несколько раз: сначала последовательно повышали давление паров толуола до относительного давления $p/p_0 \sim 0,98$ (первый цикл сорбции); затем эту пленку вакуумировали до постоянного веса и вновь проводили ее последовательное набухание при различных давлениях паров толуола (второй цикл сорбции) и т. д.

На рис. 1 приведены кинетические кривые интегральной сорбции паров толуола пленками ПЭНП : ПВХ состава 100 : 0, 80 : 20 и 50 : 50 при различных значениях p/p_0 (30° , $p_0 = 34,8$ мм рт. ст.). Эти зависимости имеют следующие особенности.

1. Достижение равновесного набухания пленками чистого ПЭНП происходит за 20–30 мин. Однако в случае смесей ПЭНП : ПВХ = 80 : 20 и особенно для смесей ПЭНП : ПВХ = 50 : 50 время первого равновесного цикла сорбции резко возрастает, и при некоторых значениях p/p_0 достигает 10–20 ч (!). При этом второй цикл сорбции происходит существенно быстрее (не более 1–2 ч).

2. Предельные значения сорбции паров толуола всеми пленками при первом и последующих циклах сорбции оказываются одними и теми же (при одном и том же p/p_0).

3. Анализ изотерм сорбции показывает, что смеси ПЭНП – ПВХ набухают в большей степени по сравнению с исходным ПЭНП, и при этом набухание тем больше, чем больше содержание ПВХ (рис. 2). Значения сорбции толуола S рассчитывали на единицу веса ПЭНП в смеси. Полагаем, что набухают только аморфные области ПЭНП: действительно, сорбция паров толуола в ПЭНП (рис. 2, кривая 4), степень кристалличности которого составляет $\sim 75\%$, существенно ниже, чем в ПЭНП (степень кристалличности 30–35%).

4. Нестационарная диффузия растворителя в тонких пленках описывается одномерным уравнением Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_v \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где $c(x, t)$ – концентрация растворителя на расстоянии x от поверхности пленки в момент времени t . Полагая, что коэффициент взаимодиффузии D_v является постоянным при небольшом изменении давления паров сорбата, расчет величины D_v проводят либо в соответствии с дифференциальнym уравнением

$$\lg \frac{d\Delta M_t}{dt} = \lg \frac{8\Delta M_\infty D_v}{l^2} - \frac{\pi^2 D_v}{2,3l^2} t, \quad (2)$$

либо в соответствии с уравнением

$$\frac{\Delta M_t}{\Delta M_\infty} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{D_v t}{\pi}}, \quad (3)$$

где ΔM_t , ΔM_∞ – количество растворителя, сорбированное пленкой толщиной l к моменту времени t , и равновесное количество растворителя в пленке при заданном p/p_0 .

Оба выражения (2) и (3) являются решением уравнения (1) и описывают всю кинетическую кривую и начальные стадии сорбции соответственно.

Для расчета D_v были использованы оба уравнения (2) и (3); обычно их применяют в разных случаях. Если сорбция протекает очень медленно, так что определение ΔM_∞ затруднительно, то используют уравнение (2). В первом цикле сорбции на пленках смесей ПЭНП – ПВХ, когда время сорбции очень велико, расчет D_v проводили в соответствии с формулой (2) по начальным стадиям сорбционных измерений; эти расчеты требуют графического дифференцирования сорбционных кривых и не требуют знания ΔM_∞ .

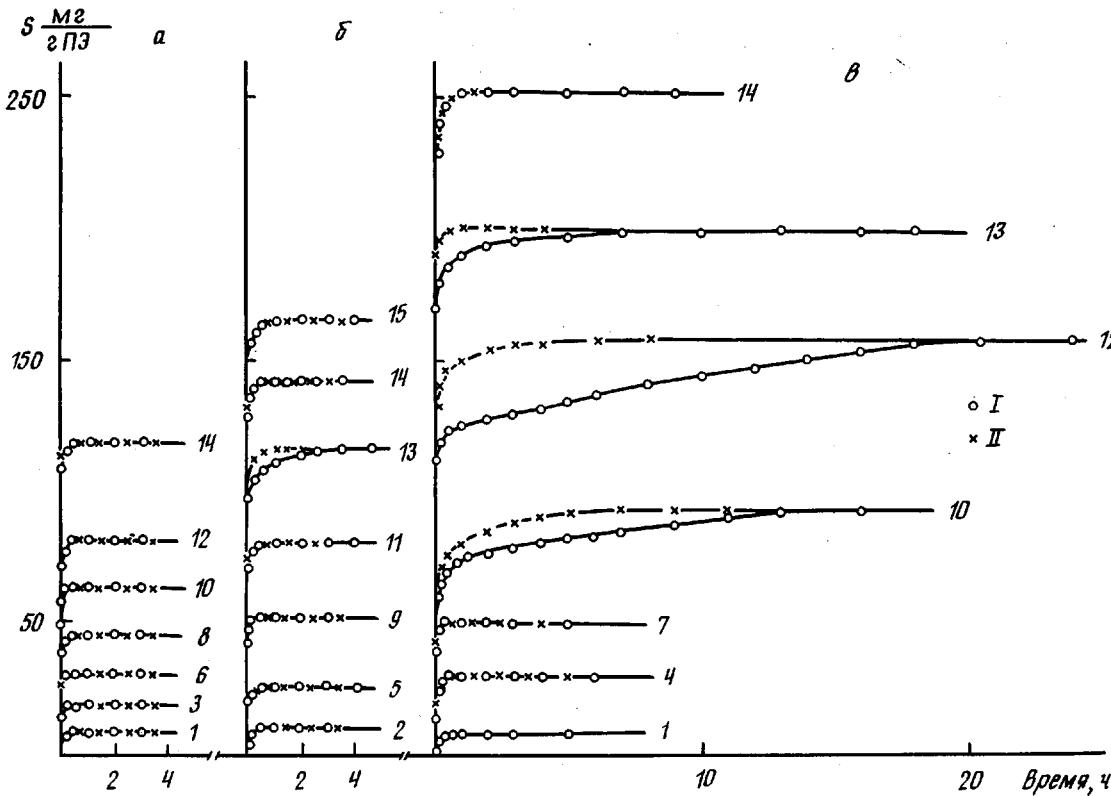


Рис. 1. Кинетические кривые интервальной сорбции паров толуола пленками ПЭНП (а) и пленками полимерных смесей ПЭНП:ПВХ состава 80 : 20 (б) и 50 : 50 (в) при 30° и различных значениях p/p_0 : 0,173 (1); 0,202 (2); 0,288 (3); 0,374 (4); 0,395 (5); 0,432 (6); 0,517 (7); 0,547 (8); 0,576 (9); 0,692 (10); 0,747 (11); 0,807 (12); 0,865 (13); 0,924 (14); 0,98 (15). I – первый цикл сорбции; II – второй и последующие циклы сорбции

$S, M_2/g \text{ ПЗ}$

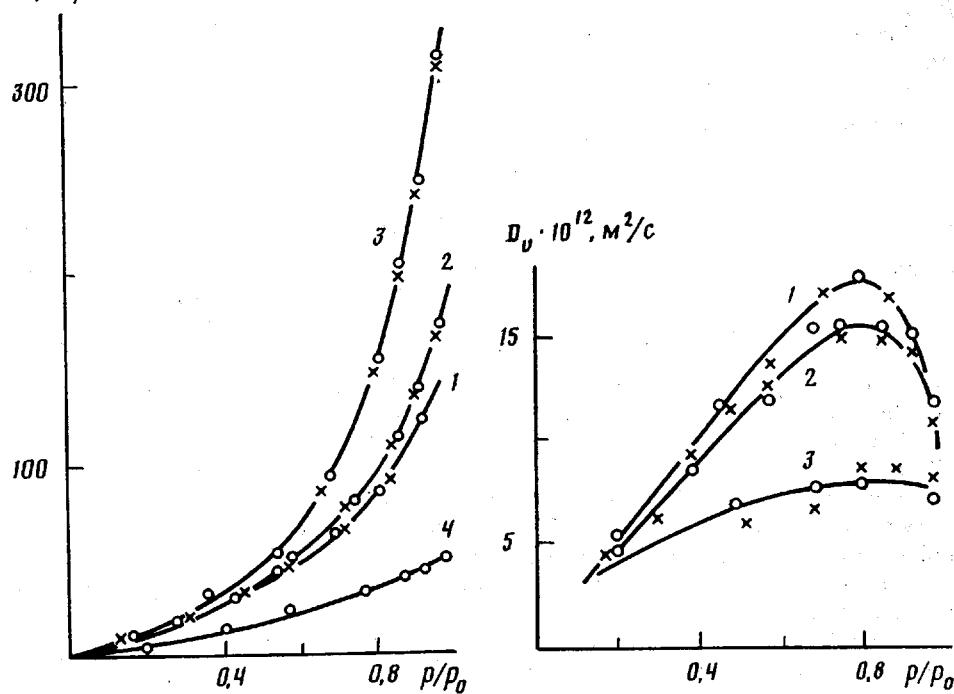


Рис. 2

$D_v \cdot 10^{12}, M^2/c$

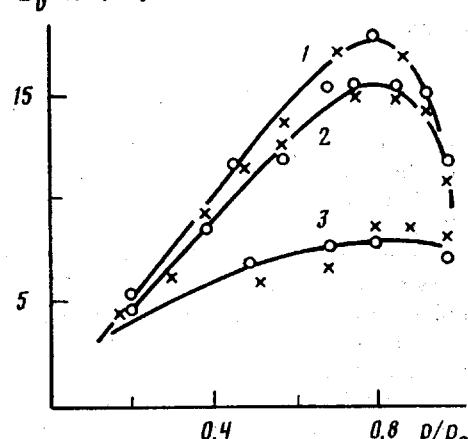


Рис. 3

$D_1^* \cdot 10^{12}, M^2/c$

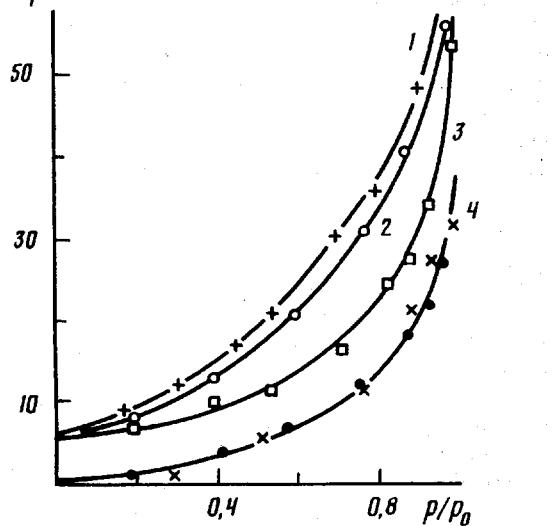


Рис. 4

Как видно из рис. 3, значения D_v , вначале возрастают при увеличении p/p_0 , а затем уменьшаются. Подобные зависимости D_v от p/p_0 являются достаточно общими, и это связано с тем, что значения D_v определяются подвижностью растворителя (т. е. коэффициентом самодиффузии растворителя D_1^*), а также изменением химического потенциала растворителя при набухании полимера [6, 7]

$$D_v = D_1^* \cdot \frac{\partial \ln p/p_0}{\partial \ln \phi_1}, \quad (4)$$

где ϕ_1 — объемная доля растворителя в набухшем ПЭНП (полагали, что ПВХ в смеси не сорбирует толуол).

Рассчитанные по формуле (4) значения D_1^* возрастают при увеличении p/p_0 . При этом темп возрастания значений D_1^* также зависит от состава полимерной смеси ПЭНП — ПВХ: D_1^* имеют тем меньшие значения, чем большее содержание ПВХ в смеси (рис. 4).

Аномальная сорбция и диффузия толуола в полимерных смесях ПЭНП — ПВХ может быть обусловлена следующими причинами: изменением степени кристалличности ПЭНП, изменением надмолекулярной структуры обоих полимеров, возникновением неравновесного пограничного слоя и образованием микропустот.

Однако по данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, степень кристалличности ПЭНП в смесях различного состава и в исходном ПЭНП при данных условиях формирования пленок не меняется (соотношение интенсивности полос 721 и 730 см^{-1} , относящихся к транс- и гао-конформациям CH_2 -групп, остается одним и тем же). Кроме того, интенсивность конформационно-чувствительных полос (500 — 650 см^{-1}) также не меняется.

По данным растровой электронной микроскопии (JSM-35 C, «Jeol») исходных и набухших в толуоле пленок смесей ПЭНП — ПВХ, все смеси двухфазные, причем ПЭНП образует непрерывную фазу. Размер частиц дискретной фазы ПВХ изменяется в широких пределах от 1—2 до 50—100 мкм, однако каких-либо различий в структуре скла исходных образцов и после их набухания в толуоле обнаружить не удалось. Частицы ПВХ агрегированы, и доля агрегатов возрастает при увеличении содержания ПВХ (рис. 5).

Охлаждение смеси полимеров (имеющих различные температурные коэффициенты объемного расширения, равные $(60$ — $160)\cdot 10^{-5}$ и $(30$ — $40)\cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ для ПЭНП и ПВХ соответственно [8]) приводит к тому, что матрица ПЭНП находится в напряженном (растянутом) состоянии. Кроме того, в данных условиях формования, возможно, не происходит полного разделения фаз.

Релаксация внутренних напряжений и неравновесной структуры полимерной смеси осуществляется по ходу первого цикла сорбции, и поэтому второй и последующие циклы сорбции идут уже существенно быстрее. Фактически реализуется отжиг образца в парах активного растворителя.

Релаксация напряжений в подобных пленках сопровождается образованием микропустот, в результате чего сорбция паров смесями полимеров выше, чем исходным ПЭНП. Кроме того, доля микропустот возрастает при увеличении содержания ПВХ, так как при этом возрастает сорбция.

По-видимому, равновесная структура пленок смеси полимеров достигается уже после первого цикла сорбции, так как предельные значения сорбции при данном p/p_0 оказываются одними и теми же независимо от числа набуханий.

Уравнение (1), описывающее кинетику сорбции, является уравнением параболического типа. Анализ подобного типа уравнений, основанный на макроскопических представлениях, был проведен ранее [9, 10] для случаев магнитной восприимчивости и электропроводности смесевых образцов, фазы которых обладают различными свойствами. Строгий математический анализ уравнений типа (1) фактически учитывает увеличение

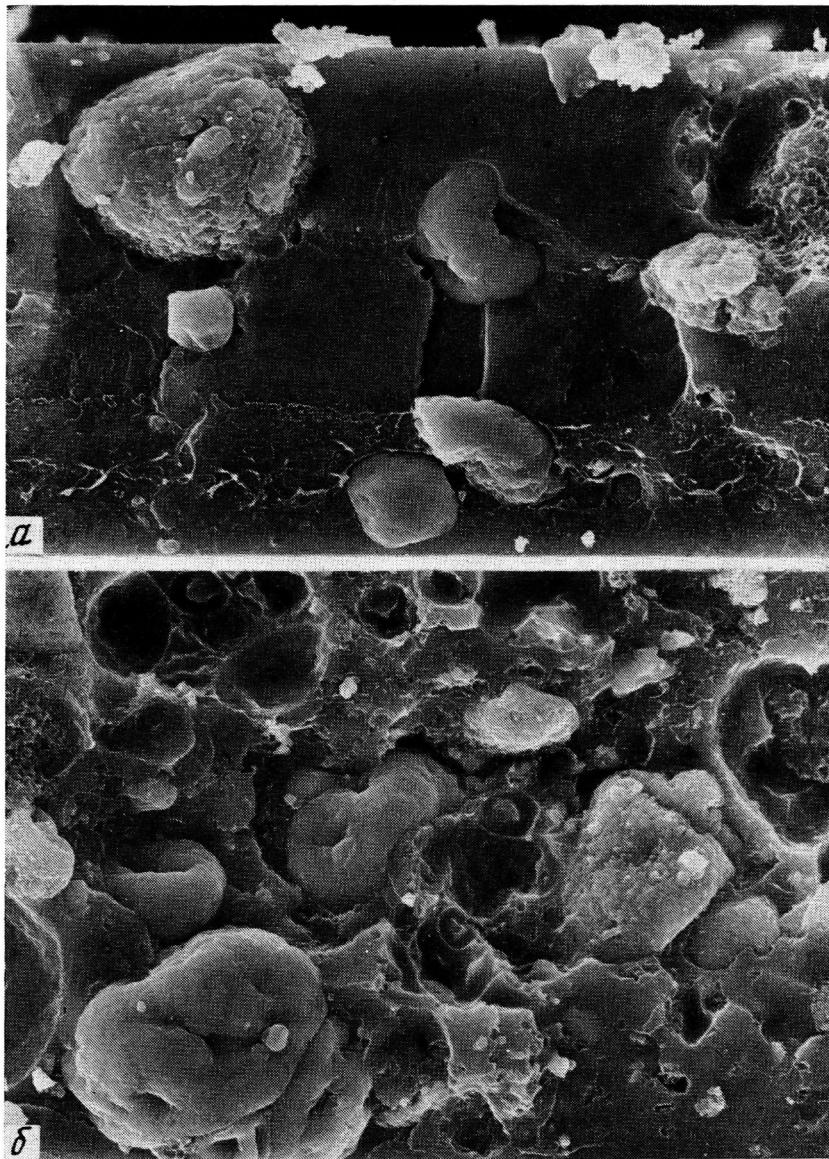


Рис. 5. Микрофотографии низкотемпературного скола образцов полимерных смесей ПЭНП : ПВХ состава 80 : 20 (а) и 50 : 50 (б)

длины возможных путей транспорта сорбата в непрерывной полимерной фазе вследствие запрета диффузии через некоторые непроницаемые области (занятые другой фазой). Поэтому значение коэффициента диффузии зависит от содержания «непроницаемой» фазы. Было показано, что для двухфазной системы, один из компонентов которой проницаем, а другой непроницаем для растворителя, должно выполняться соотношение

$$D_{v \text{ аф}} = D_v \frac{2(1-\varphi)}{2+\varphi}, \quad (5)$$

где φ — объемная доля непроницаемой фазы.

Полученная формула качественно правильно отражает зависимость эффективного коэффициента взаимодиффузии от состава полимерных смесей ПЭНП — ПВХ. Строгого совпадения рассчитанных по формуле (5) значений $D_{v \text{ аф}}$ с экспериментальными данными, по-видимому, ожидать

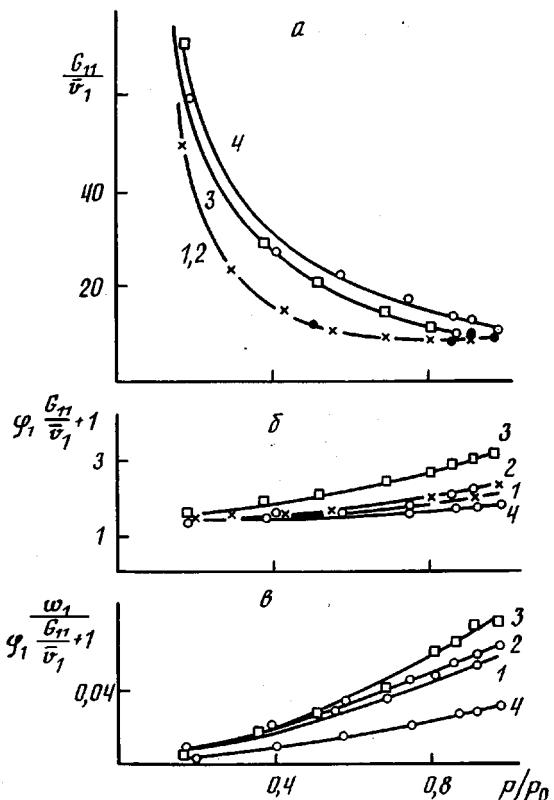


Рис. 6. Зависимость функции кластеризации G_{11}/\bar{v}_1 (а), размера $\varphi_1 \frac{G_{11}}{\bar{v}_1} + 1$ (б) и количества кластеров $\left(\frac{\omega_1}{\varphi_1 \frac{G_{11}}{\bar{v}_1} + 1} \right)$ (в) от p/p_0 паров толуола в образцах 1–4 (по рис. 2); 30°

не следует, так как при выводе формулы (5) полагали, что все частицы непроницаемой фазы являются сферами одного и того же радиуса и равномерно распределены в проницаемой матрице; трудно ожидать, что эти условия строго выполняются для данных полимерных смесей.

Результаты сорбционных измерений позволяют оценить, в каком виде (молекулярном или кластерном) распределен сорбат в данной системе. Согласно теории Зимма – Лундберга [11, 12], степень кластеризации или величина избыточной концентрации молекул сорбированного растворителя по сравнению с его средней концентрацией характеризуется функцией кластеризации

$$\frac{G_{11}}{\bar{v}_1} = \varphi_2 \left[\frac{\partial \left(\frac{a_1}{\varphi_1} \right)}{\partial a_1} \right] - 1, \quad (6)$$

где G_{11} – кластерный интеграл; $a_1 = p/p_0$ – активность паров растворителя; φ_1 и \bar{v}_1 – объемная доля и парциальный удельный объем растворителя. При этом размер кластеров описывается следующей функцией:

$$\varphi_1 \frac{G_{11}}{\bar{v}_1} + 1 = \varphi_2 \frac{\partial \ln \varphi_1}{\partial \ln a_1}, \quad (7)$$

а количество кластеров пропорционально выражению

$$\frac{w_1}{\Phi_1 \frac{G_{11}}{\bar{v}_1} + 1}, \quad (8)$$

где w_1 — весовая доля растворителя.

На рис. 6 приведены значения функций (6)–(8) в зависимости от p/p_0 . Эти значения получены расчетным путем по данным графического дифференцирования зависимостей $a_1/\Phi_1 - a_1$ и $\ln \Phi_1 - \ln a_1$, которые в свою очередь построены по результатам измерений сорбции паров толуола при различных p/p_0 .

Согласно теории [11, 12], величина G_{11}/\bar{v}_1 характеризует склонность системы к кластерообразованию: при значениях ниже критического $G_{11}/\bar{v}_1 = -1$ система однородна, т. е. растворитель статистически равномерно распределен в системе, тогда как при $G_{11}/\bar{v}_1 > -1$ в системе присутствуют кластеры растворителя, и чем больше величина G_{11}/\bar{v}_1 , тем в большей степени растворитель находится в виде кластеров.

Как видно из рис. 6, а, толуол находится во всех образцах в виде кластеров, так как $(G_{11}/\bar{v}_1) \gg -1$; при этом G_{11}/\bar{v}_1 уменьшается при увеличении p/p_0 , т. е. чем больше сорбция толуола данной системой, тем более однородно он распределен. Значение функции G_{11}/\bar{v}_1 возрастает при переходе от систем (1) и (2) к (3), т. е. склонность толуола при сорбции к образованию кластеров возрастает при увеличении содержания ПВХ. Эти данные подтверждают сделанное ранее заключение об образовании микропустот в данных системах.

Из рис. 6, б, в следует также, что размер кластеров и их количество возрастают при увеличении p/p_0 , т. е. при увеличении количества сорбированного толуола; кроме того, размер и количество кластеров возрастают при увеличении доли ПВХ в смеси, что также подтверждает наличие микропустот в смесях ПЭНП — ПВХ. Подчеркнем, что количество кластеров толуола существенно возрастает по мере набухания смесей, тогда как их размер изменяется сравнительно мало.

Склонность толуола к кластерообразованию в ПЭВП оказывается более высокой по сравнению с ПЭНП, и этот результат есть следствие различной степени кристалличности этих полимеров. Более низкое содержание аморфной доли в ПЭВП приводит к тому, что как размер, так и количество кластеров толуола в нем меньше, чем в ПЭНП. По-видимому, наличие микропустот в смесях ПЭНП — ПВХ является одной из причин низких прочностных свойств этих смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси/Пер. с англ. под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. Структура и свойства. М., 1980. 304 с.
3. Акопян Е. Л., Кармилов А. Ю., Никольский В. Г., Хачатрян А. М., Ениколовая Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 133.
4. Ениколовая Н. С., Акопян Е. Л., Кармилов А. Ю., Никольский В. Г., Хачатрян А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2403.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования. М., 1979. 304 с.
6. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
7. Rehage G., Ernst O., Fuhrman J. // Disc. Faraday Soc. 1970. V. 49. P. 208.
8. Энциклопедия полимеров. Т. 1, 3. М., 1972, 1974.
9. Hashin Z., Shtrikman S. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 3125.
10. Kerner E. H. // Proc. Phys. Soc. 1956. V. B. 69. P. 802.
11. Zimm B. H., Lundberg J. // J. Phys. Chem. 1956. V. 10. № 1. P. 425.
12. Lundberg J. // Pure and Appl. Chem. 1972. V. 31. № 1/2. P. 261.

M. A. Markevich, V. N. Stogova, A. Ya. Gorenberg

**SORPTION AND DIFFUSION OF TOLUENE IN BLENDS
OF LOW DENSITY POLYETHYLENE
WITH POLYVINYL CHLORIDE**

S u m m a r y

Sorption and diffusion of toluene in the LDPE - PVC blends on the basis of powders obtained by the elastic-strain grinding method have been studied using the range method. LDPE is active towards toluene vapors, while PVC is inactive towards them. The first cycle of toluene vapors sorption in films of polymers blends is shown to proceed much slower than the second and subsequent ones because of the slow relaxation of the nonequilibrium structure of polymers formed when samples preparing. The limiting values of sorption increase with increase of the PVC content in a blend apparently as a result of microholes increase. The coefficient of diffusion of toluene decreases with increase of the PVC content. Toluene is shown to be sorbed in polymer blends as clusters.