

ДИФФУЗИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПОЛИОЛЕФИНАХ. ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Анатолий Чалых, Рамиль Хасбиуллин, Владимир Герасимов
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

В нашей предыдущей работе [1] было показано, что время защитного действия стенок полимерных труб определяется коэффициентами диффузии органических растворителей из окружающего пространства. Было отмечено, что, изменяя структурно-морфологическую организацию полимерного изделия, можно в достаточно широких пределах регулировать время защитного действия.

Целью настоящей работы является анализ результатов экспериментальных исследований по влиянию надмолекулярной структуры полиолефинов на скорость диффузии традиционных органических растворителей.

Традиционно под надмолекулярной структурой кристаллизующихся полимеров, в частности, полиолефинов, понимают два геометрических уровня элементов, образующих макроскопическое тело. Во-первых, уровень кристаллитов. В этом случае речь идет об информации о степени кристалличности (содержание кристаллической фазы в единице объема), средних размерах кристаллитов, их распределении по размерам, плотности и напряженности проходных цепей в аморфной фазе.

Второй уровень касается сферолитов или фибрилл, если речь идет об ориентированном полимере. В этом случае также говорят о средних размерах сферолитов, их распределении по размерам, дефектности межсферолитных прослоек.

Таким образом, чтобы охарактеризовать влияние надмолекулярной структуры на скорость диффузии органических растворителей, необходимо проанализировать информацию о влиянии степени кристалличности, размеров кристаллитов и сферолитов, плотности и дефектности аморфной фазы и межсферолитных прослоек на величины коэффициентов диффузии и проницаемости. В настоящей работе обобщены результаты, полученные в последние годы при экспериментальных исследованиях массопереноса в полиолефинах.

Влияние степени кристалличности

Многочисленными исследованиями [2,3] установлено, что переход гомополимеров и сополимеров полиолефинов из аморфного состояния (расплав) в кристаллическое всегда сопровождается скачком в изменении коэффициентов диффузии и проницаемости (рис. 1, 2). Величина этого скачка пропорциональна степени кристалличности полимера. Этот эффект наблюдается для всех диффузантов – газов, растворителей, пластификаторов и т. д.

Угол наклона температурных зависимостей, характеризующий энергию активации элементарного акта диффузии, увеличивается при переходе от расплава к кристаллическому состоянию. Например,

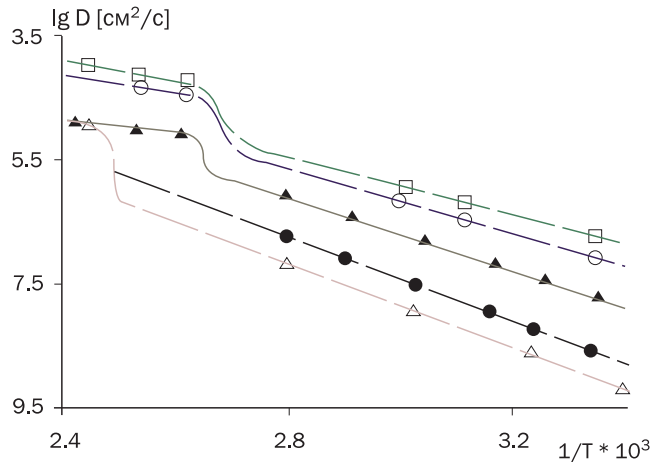
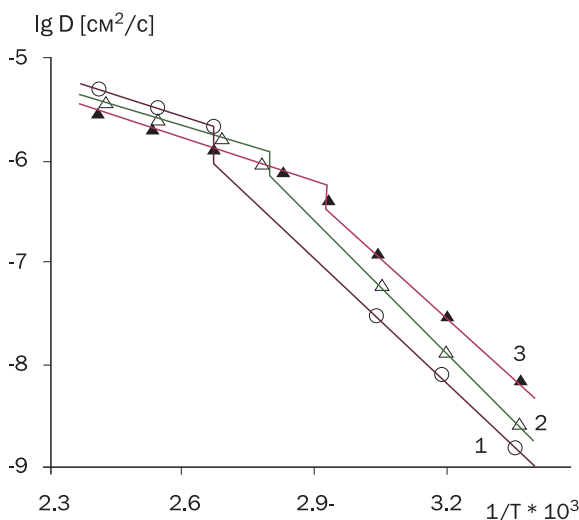


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в системах: полиэтилен – этан (1), полиэтилен ($\varphi_{кр} = 29\%$) – пропан (2), полиэтилен ($\varphi_{кр} = 43\%$) – пропан (3), полиэтилен НП – гексан (4), полиэтилен ВП – гексан (5), Марлекс – гексан (6).

для полиэтилена высокой плотности энергия активации диффузии ниже температуры плавления – примерно 120 кДж/моль, выше температуры плавления – 50–65 кДж/моль. Однако в литературе встречаются данные, где энергия активации практически не меняется при переходе через температуру стеклования. Как правило, этот эффект наблюдается для образцов с низкой степенью кристалличности.

Чем выше степень кристалличности, тем, как правило, ниже коэффициент диффузии растворителей, газов и паров. Однако, изменение коэффициентов диффузии не пропорционально содержанию кристаллической фазы, а изменяется более сложным образом (рис. 3, 4). В ряде случаев изменение коэффициентов диффузии и проницаемости с изменением сте-

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии бензола в полиэтилене (1), сополимерах этилена со стиролом (8% стирольных звеньев) (2) и (22% стирольных звеньев) (3).



пени кристалличности удается описать с помощью эмпирических соотношений:

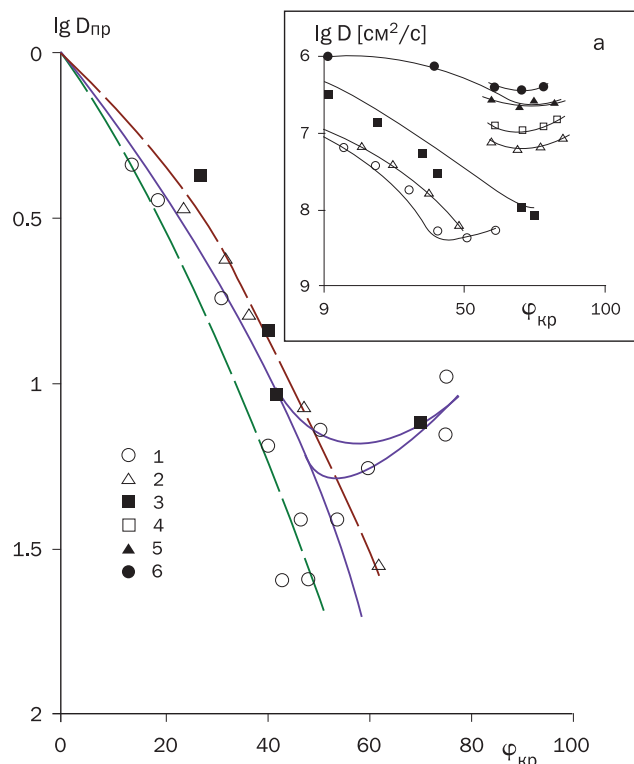
$$D = D_{ам} (1 - \varphi_{кр})^m, P = P_{ам} (1 - \varphi_{кр})^n \quad (1)$$

где m и n – эмпирические постоянные, а $D_{ам}$ и $P_{ам}$ – коэффициенты диффузии и проницаемости аморфного аналога кристаллического полимера.

В некоторых случаях коэффициент проницаемости связывают с плотностью полимера (d) также скейлинговым соотношением $P = k (1 - d)^n$.

Как следует из рис. 3 и 4, зависимости (1) справедливы далеко не во всех случаях. В ряде работ приводятся данные, что m изменяется в зависимости от термической предыстории образца в пределах от 0,3 до 8, что делает невозможным использование этих уравнений для прогнозирования коэффициентов диффузии при различных степенях кристалличности. Установлено также, что общий характер зависимости коэффициента диффузии от степени кристалличности зависит от термической предыстории. В области высоких степеней кристалличности коэффициенты диффузии, как правило, возрастают с ростом степени кристалличности. Этот эффект описан для полипропилена, политетрафторэтилена, полиэтилентерефталата, полиамида. Для полиэтилена возрастание коэффициента диффузии с ростом степени кристалличности наблюдается при $> 60\%$.

Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ от степени кристалличности полимеров: полипропилен – гексан (1), гуттаперча – бензол (2), полиэтилен – пропан (3), полипропилен – диоксид углерода (4), полиамид – метан (5), полиамид – гелий (6). Пунктирные кривые рассчитаны по уравнению (2).



Значительный рост коэффициентов диффузии получен в работах Фишера на «матах», степень кристалличности которых достигала 80–90%. Авторы связывали этот эффект с переходом от активированной диффузии к фазовому переходу (Кнудсеновскому течению).

При объяснении экспериментальных фактов обычно предполагают, что кристаллиты непроницаемы для диффузанта, аморфная фаза сохраняет плотность упаковки проходных цепей и число концов на протяжении всего диапазона изменения степени кристалличности. Упаковка кристаллитов (их расположение относительно друг друга), как правило, не принимается во внимание и не учитывается в расчете плотности аморфной фазы.

В рамках теории свободного объема, используя описанные выше предположения, было получено уравнение, связывающее коэффициент диффузии со степенью кристалличности, коэффициентом диффузии аморфного аналога и свободным объемом аморфной фазы, по которой осуществляется перенос молекул диффузанта:

$$\text{Lg}(D_{\text{ам}}) = \text{Lg}(D_{\text{ам}}) - \frac{V}{2,3 f} \frac{\Phi_{\text{кр}}}{1 - \Phi_{\text{кр}}} \quad (2)$$

Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии (а) бензола от степени кристалличности полиэтилена (1) и полипропилена (2), энергии активации и температуры стеклования ПП (б).

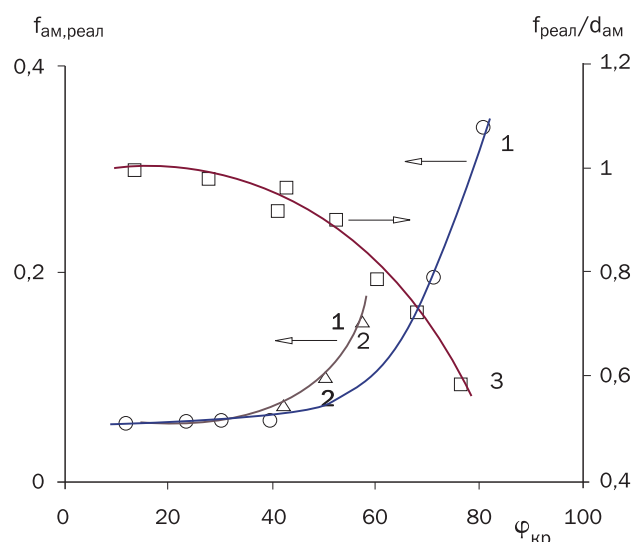
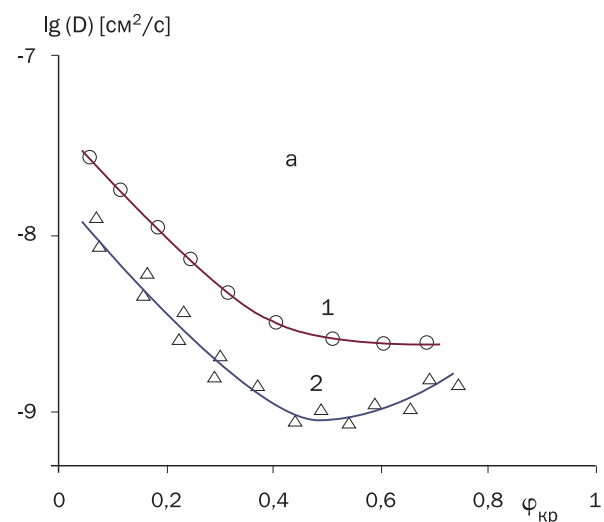
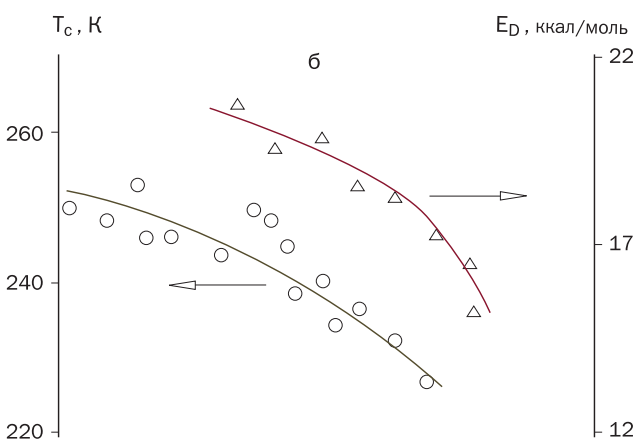


Рис. 5. Зависимость свободного объема аморфной фазы (1, 2) и относительных плотностей упаковки аморфной фазы кристаллического полимера к аморфной фазе расплава (3) от степени кристалличности.

Где f – доля свободного объема аморфной фазы кристаллического полимера, V – константа, близкая к единице.

Установлено, что уравнение (2) удовлетворительно описывает зависимость коэффициента диффузии от степени кристалличности в интервале от 0 до 60%. Представленные на рис. 3 пунктирные кривые рассчитаны по уравнению (2). Минимум на зависимостях D – в рамках этого подхода связывают с изменением плотности упаковки проходных цепей в аморфной фазе. В качестве примера на рис. 5 показано изменение этого параметра с изменением степени кристалличности. Видно, что свободный объем достигает значений 30–40%, что соответствует образованию пористой структуры.

Влияние размеров сферолитов на коэффициенты диффузии

Результаты немногочисленных исследований, посвященных влиянию размеров сферолитов на массоперенос в полиолефинах, показаны на рис. 6. Диапазон изменения размеров сферолитов, выращенных в специальных условиях при длительном термическом отжиге кристаллических полимеров с высокой степенью кристалличности, составляет от 5 до 140 мкм. Видно, что в области размеров от 5 до 60 мкм коэффициенты диффузии и проницаемости практически не меняются. Рост коэффициентов диффузии и проницаемости на 1–2 десятичных порядка наблюдается при размерах сферолитов больше 80 мкм. Особенно значительное увеличение скорости диффузии фиксируется в том случае, когда размеры сферолитов сопоставимы с размерами пленок, защитных покрытий и мембран. Использование метода автордиографии показало, что в таких

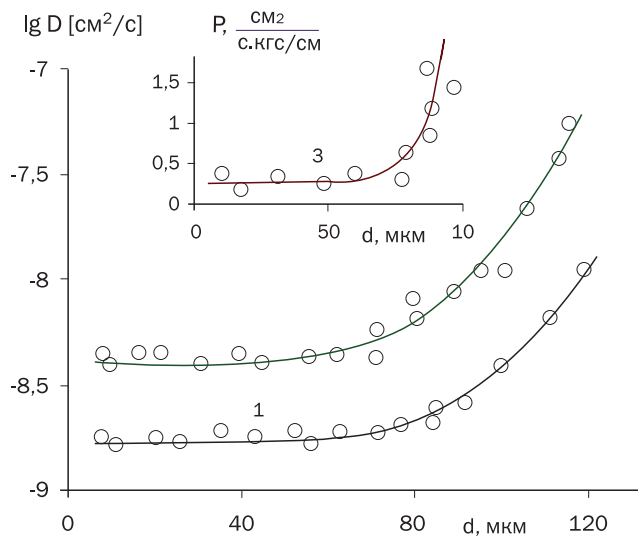


Рис. 6. Зависимость коэффициентов диффузии гексана (1) бензола (2) и проницаемости азота (3) от размера сферолитов.

покрытиях перенос происходит преимущественно по межсферолитным областям. Методы электронной микроскопии позволили идентифицировать образование многочисленных дефектов в виде пор и трещин, также сосредоточенных в межсферолитных прослойках.

Выводы

Максимальные защитные свойства реализуются в полиолефиновых изделиях при степени кристалличности, изменяющейся в диапазоне от 10 до 60% и размерами сферолитов до 50 мкм. Именно этими структурно-морфологическими параметрами обладают стенки современных труб из полиэтилена. Неправильный выбор условий переработки полиолефинов может приводить к появлению в матрице кристаллического полимера дефектов, сосредоточенных в межкристаллитном и межсферолитном пространствах, что, в свою очередь, может привести к снижению времени защитного действия. Обращаем внимание на то, что в реальных условиях переработки полиолефинов в изделиях формируется градиентная структура, характеризующаяся изменением размеров кристаллитов и сферолитов по сечению материалов. Мы считаем, что такие структуры можно рассматривать как многослойные и оценивать их защитные свойства, используя соответствующие феноменологические уравнения.

Литература

1. Чалых А.Е., Герасимов В., Хасбиуллин Р. Диффузия органических растворителей в полиэтилене и время защитного действия стенки полимерной трубы. Полимерные трубы - 4 (22), 2008, С.44-46
2. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
3. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987, 311 С.



Техника для сварки полимеров

WIDOS GmbH, Германия, производит и поставляет сварочное оборудование:

- для монтажа полимерных трубопроводов DA от 16 до 2000 мм любой степени автоматизации
- для производства фитингов до DA 2000 мм
- для производства отводов с ППУ-изоляцией до DA 1600 мм
- для производства неравнопроходных тройников с основной трубой до DA 800 мм
- для электромуфтовой сварки
- пилы и различные инструменты и принадлежности

60-летний опыт производства



Официальный представитель в России и СНГ ООО «МЕТАПЛАСТ»

Тел.: (495) 974 1831/33, факс: (495) 926 2747

E-mail: info@metaplast-group.ru

Internet: www.widos.ru

