

1.1 Феноменологическая теория диффузии

1.1.1 Основные законы

Перенос вещества через однородную мембрану без крупных дефектов осуществляется через следующие стадии: растворение (конденсация, затем смешение) газа в поверхностных слоях, миграция через объемную фазу за счет активированной диффузии к противоположной поверхности мембраны и испарение с этой поверхности в газовую фазу.

При условии достижения равновесия в идеальной системе существует линейное соотношение между концентрацией и давлением (или активностью пара) – закон Генри:

$$C_A = \Gamma p_A, \quad (1.4)$$

где Γ – константа растворимости, C_A и p_A – концентрация и давление.

Скорость диффузии и накопление вещества в единице объема пленки как функция времени определяется законами Фика [19]:

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -D \text{grad} C \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = D \text{divgrad} C \quad (1.6)$$

где J – скорость диффузии данного вещества через единицу поверхности, x, y, z – пространственные координаты, t – время, D – коэффициент диффузии компонентов.

Перенос вещества при стационарном режиме через пластину толщиной L можно выразить формулой:

$$J = D\Gamma \left(\frac{p_1 - p_2}{L} \right) \quad (1.7)$$

или

$$P = D\Gamma = \frac{JL}{p_1 - p_2} \quad (1.8)$$

Произведение $P=D\Gamma$ при этом определяется как постоянная проницаемости.

1.1.2 Размерности

Константа растворимости определяется как объем газа в кубических сантиметрах, приведенный к стандартной температуре и давлению, который растворен в 1 см^3 твердого тела при температуре опыта, если давление газа равно 1 атм. [16]. Коэффициент диффузии имеет размерность $\text{длина}^2/\text{время}$, например, $\text{см}^2/\text{сек}$. Константу проницаемости принято выражать в см^3 , приведенных к стандартной температуре и давлению газа, проходящего за 1 сек через 1 см^2 площади мембраны толщиной 1 мм при разности давлений 1 см ртутного столба или 1 атмосфере [8]. Для единицы проницаемости:

$$P = 10^{-10} \frac{\text{см}^3 * \text{см}}{\text{сек} * \text{см}^2 * \text{смHg}}$$

Альтер [20] предложил название «баррер». Если измерять P в единицах CGSE [21], то

$$\begin{aligned} 1 \text{ баррер} &= 1 \left[\frac{z * \text{см}}{\text{сек} * \text{см}^2 (\text{длина} * \text{см}^{-2})} \right] = 1 \left[\frac{z * \text{см}}{\text{сек} * \text{см}^2 * \text{бар}} \right] = \\ &= \frac{2,988 * 10^{18}}{M} \left[10^{-10} \frac{\text{см}^3 * \text{см}}{\text{сек} * \text{см}^2 * \text{смHg}} \right] \end{aligned}$$

где M – молекулярный вес.

1.1.3 Некоторые примеры интегрирования 2-го закона Фика

Диффузия в твердое тело. В случае сорбции газа пластиной конечной толщины, диффундирующее вещество поступает в тело через обе границы ($X=0, X=L$), на которых поддерживается некоторая постоянная, не зависящая от времени концентрация диффундирующего вещества C_0 (под C_0 понимают растворимость газа в полимере). Если в начальный момент времени концентрация диффундирующего вещества в теле равна нулю, то решение второго закона Фика [22]:

$$C(x,t) = C_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{L^2}} \text{Sin} \left(\frac{2n+1}{L} \right) \pi x \right] \quad (1.10)$$

описывает распределение концентрации по толщине образца.

Количество газа, вошедшее в тело через его границу:

$$M(t) = \int_0^L C(x,t) dx = M_\infty \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{L^2}} \right] \quad (1.11)$$

Диффузия из твердого тела. Пусть функция распределения газа в пленке в момент времени $t=t_0$ равна $C(x,0)$. Тогда распределение в момент времени t будет описываться уравнением:

$$C(x,t) = \frac{2}{L} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{L^2}} \sin \frac{n\pi}{L} x \int_0^L C(\xi,0) \sin \frac{n\pi}{L} \xi d\xi \quad (1.12)$$

Если первоначально газ был распределен равномерно, то

$$C(x,t) = \frac{4}{\pi} C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{L^2}} \sin \left(\frac{2n+1}{L} \right) \pi x \quad (1.13)$$

При $t > 4,5 \cdot 10^{-2} (L^2/D)$ можно ограничиться первым членом ряда, делая при этом ошибку не более 1%.

При сорбции или десорбции газа твердыми телами экспериментальные данные обычно представляют в виде графической зависимости $\ln(M_t/M_\infty)$ от t/L^2 или $t^{1/2}/L$ (**Рис.1**). Значение t/L^2 , для которого $M_t/M_\infty=0,5$ определяется как

$$\left(\frac{t}{L^2} \right)_{1/2} = - \left(\frac{1}{\pi^2 D} \right) \ln \left[\left(\frac{\pi^2}{16} \right) - \frac{1}{9} \left(\frac{\pi^2}{16} \right)^9 \right]$$

Рис.1 Типичная кривая сорбции/десорбции [23].

Таким образом [23]:

$$D = \frac{0,04939}{\left(t/L^2 \right)_{1/2}} \quad (1.14)$$

Если $M_t/M_\infty > 0,4$ решение уравнения диффузии можно записать в виде:

$$\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \frac{K}{\pi^2} - \frac{D \pi^2 t}{L^2} \quad (1.15)$$

где $K=8$ для двусторонней пленки. Тогда значение D вычисляется из наклона кривой зависимости $\ln(M_\infty - M_t)$ от t/L^2 при больших значениях t [24].

Рис.2 Типичная кривая зависимости парциального давления диффузанта от времени в методе проницаемости [25]

Часто начальная сорбция и десорбция подчиняются больцмановскому решению уравнения диффузии в полубесконечной среде [8]. Уравнение диффузии тогда упрощается и принимает вид:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \sqrt{\frac{D t}{L^2}} \quad (1.16)$$

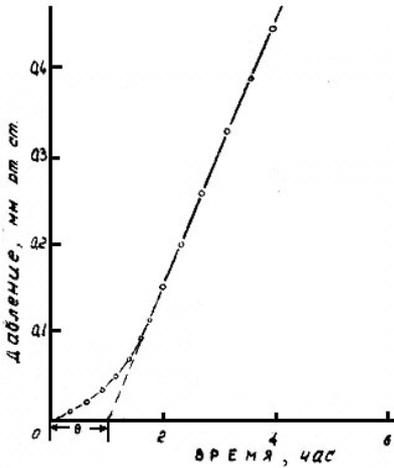
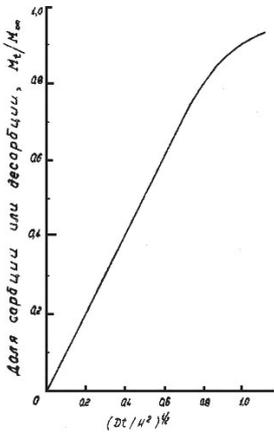
а коэффициент диффузии можно вычислить по формуле:

$$D = \frac{\pi}{16} G^2 \quad (1.17)$$

где G - начальный градиент, определяемый из сорбционной или десорбционной кривой:

$$G = \frac{\partial \left(\frac{M_t}{M_\infty} \right)}{\partial \left(\frac{t^{1/2}}{L} \right)} \quad (1.18)$$

Диффузия сквозь твердое тело. Пусть пластина одной стороной приведена в контакт с газом (концентрация C_0 , давление p_1), на другой стороне концентрация равна нулю в течение всего эксперимента. Тогда распределение концентрации по образцу [25]:



$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \frac{x}{L} \right) - \frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi}{L} x \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 Dt \right] \quad (1,19)$$

Количество вещества, которое в точке $x=L$ за время t пройдет через площадь S есть:

$$q(t) = SD \int_0^t \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=L} dt =$$

$$= SDC_0 \left(\frac{t}{L} - \frac{L}{6D} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{12}{\pi^2} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt \right) \right\} \right) \quad (1,20)$$

В стационарном состоянии диффузии:

$$q = SD \frac{C_0 t_1}{L} \quad (1,21)$$

Если $t = t_{\text{зап}} + t_1$, то $D = \frac{L^2}{6t_{\text{зап}}}$ (1,22)

$t_{\text{зап}}$ - так называемое время запаздывания – отрезок, отсекаемый стационарным прямолинейным участком на оси времени (**Рис.2**). Тангенс угла наклона стационарного участка дает коэффициент проницаемости P . Тогда константа растворимости Γ :

$$\Gamma = P/D \quad (1,23)$$

Стационарное состояние достигается через время, которое в 2,5 – 3 раза больше $t_{\text{зап}}$. В более общем виде:

$$t_{\text{зап}} = \frac{L^2}{D} \frac{1}{C_1 - C_2} \left(\frac{C_1}{6} + \frac{C_2}{3} - \frac{C_0}{2} \right) \quad (1,24)$$

где C_0 - концентрация сорбата в мембране при $t=0$, а C_1 и C_2 – концентрации при $x=0$ и $x=L$, соответственно.

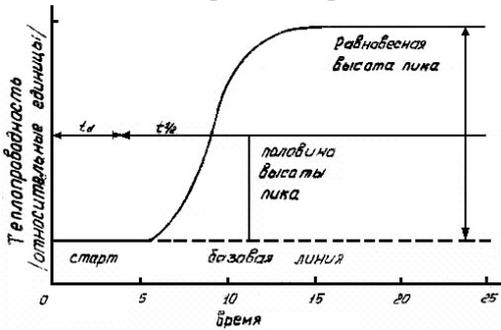


Рис.3 Типичная экспериментальная кривая для динамического варианта метода проницаемости [26]

В динамическом варианте метода проницаемости [27] одна сторона пленки непрерывно омывается исследуемым газом, а с другой стороны – газом-носителем. Решение уравнения диффузии аналогично выше приведенному. Объемная скорость потока J через единицу площади поверхности:

$$J(t) = J_{\infty} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ - \frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right\} \right) \quad (1,25)$$

Стационарная скорость потока:

$$J_s = pP/L \quad (1,26)$$

где P – проницаемость.

Поток через всю поверхность мембраны:

$$Q_s = pP/L$$

Графически удобно определять D из кривой зависимости Q от t . Время $t_{1/2}$, при котором $J=J_s/2$, тогда (**Рис.3**):

$$\exp \left\{ - \frac{\pi^2 Dt_{1/2}}{L^2} \right\} = 0,2539 \quad (1,27)$$

$$\text{и } D = \frac{L^2}{(7,199 t_{1/2})} \quad (1,28)$$

J_s и $t_{1/2}$ могут быть использованы для вычисления P , D , Γ с помощью уравнений (1,26), (1,23) и (1,28).

По другому методу расчета [23] уравнение (1,25) переписывают в виде:

$$\ln \left(1 - \frac{Q}{Q_s} \right) = \ln 2 + \ln \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ - \frac{n^2 \pi^2 Dt}{L^2} \right\} \quad (1,29)$$

При больших t по тангенсу угла наклона ($\text{tg} \alpha = \pi^2 D/L^2$) прямолинейного участка вычисляют

$$D = -L^2 \text{tg} \alpha / \pi^2 \quad (1,30)$$

1.2 Экспериментальные методы определения коэффициентов проницаемости, растворимости и диффузии

При изучении диффузии микропримесей в твердых телах можно измерять следующие параметры: интегральное распределение по глубине, количество выделяющегося (вошедшего или прошедшего) газа, скорость газовой выделенности как функцию времени и температуры. Однако, в практике исследований диффузии газов в полимерах наибольшее распространение получили только метод проницаемости и метод равновесной сорбции-десорбции.

1.2.1 Метод проницаемости

Классический вариант. Обычно применяется прибор [27, 28], состоящий из двух камер, разделенных мембраной исследуемого вещества. Сначала камеры вакуумируются и пленка освобождается от следов пенетранта. В нулевой момент времени газ вводится в первую камеру (резервуар) и по изменению давления регистрируется количество газа, перешедшее во вторую камеру (приемник). Этот метод нашел широкое применение, т.к. в одном эксперименте измеряются константы проницаемости, диффузии и растворимости.

Метод имеет ряд недостатков, которые ограничивают его эффективность. Разность давлений может искривить и даже разорвать полимерную пленку. Это серьезное осложнение для полимеров низкой проницаемости, для которых приходится прибегать или к очень большой разности давлений, или брать очень тонкие пленки. Второе ограничение вытекает из условия постоянного градиента концентрации, необходимого для выполнения уравнения (1,22), при решении которого принимается, что концентрация газа в приемнике пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией его в резервуаре. В третьих, необходимость высоковакуумной, течеустойчивой системы делает экспериментальную аппаратуру громоздкой и сравнительно дорогой.

Динамический вариант метода проницаемости. Метод [26] свободен от большинства вышеперечисленных недостатков. Преимущество его заключается в том, что давление по обе стороны мембраны одинаково. Это создается путем пропускания с одной стороны мембраны газа-пенетранта, а с другой стороны эталонного газа-носителя (гелия). Регистрируется (например, по изменению теплопроводности) поток газа-пенетранта, уносимый гелием, что дает скорость проницаемости (а не общее количество, как в классическом варианте). Вакуума и разности давлений не требуется. Так как пенетрант постоянно вымывается с поверхности мембраны с эталонным газом можно поддерживать чрезвычайно низкой. Метод также позволяет измерить в одном эксперименте константы проницаемости, диффузии и растворимости.

Вариант метода проницаемости с использованием многослойных плёнок [28]. Этот метод обычно используется для изучения концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Мембраной служит стопка чрезвычайно тонких пленок. После достижения стационарного состояния пленки вынимаются и в каждой пленке в отдельности определяется содержание микропримеси. Таким путем получают истинное распределение вещества по толщине образца, что дает возможность вычислить $D(C)$.

1.2.2 Метод равновесной сорбции

Для определения коэффициента диффузии изучается количество газа, вошедшее в полимер через определенные промежутки времени.

Аппаратура обычно состоит [17] из сосуда, содержащего полимер, и манометра. После вакуумирования и измерения остаточного давления впускают исследуемый газ до необходимого давления. По мере растворения газа в полимере давление уменьшается. Пользуясь кривой зависимости давление-время, можно вычислить коэффициент диффузии. Для известных объемов сосуда и полимера по значению равновесного давления газа вычисляют его растворимость.

Другим весьма распространенным способом измерения количества поглощенного газа является метод непрерывного взвешивания образца в процессе сорбции при постоянной температуре и давлении [29].

В методе свободного проникновения [30] образец, предварительно выдержанный до равновесия при давлении p_0 сорбируемого вещества, помещают в вакуумированную систему с давлением сорбируемого вещества p_1 . Зная конечное равновесное давление сорбируемого вещества и объем системы можно вычислить G .

1.2.3 Использование радиоактивных индикаторов

Несмотря на явные преимущества использования меченых атомов, радиоактивные изотопы сравнительно мало применялись для определения диффузионных параметров газов в полимерах [31-33].

Э.Э.Финкель [34] разработал радиохимическую методику определения проницаемости воды, меченой тритием. Измерение трития проводится счетчиком внутреннего наполнения, в который пары тритированной

воды вводятся в качестве добавки к нормальной аргоно-спиртовой смеси. Аппаратура позволяет непрерывно регистрировать активность прошедшего пара, причем концентрация воды в приемнике практически равна нулю. Коэффициент влагопроницаемости рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{I}{t} \frac{L}{AkS\Delta p} \quad (1.31)$$

где I - обнаруженная скорость счета в имп/мин, t - время отбора паров в счетчик в часах, k - эффективность счетчика, A - удельная активность используемой воды в имп/мин.г. радиохимический метод в 10 раз чувствительней по сравнению с манометрическим.

Д.Нитцольд [7] применил эманационный метод для изучения превращений в полимерах. Метод основан на изучении скорости диффузионного выделения радиоактивных инертных газов (обычно торона) из исследуемого вещества. Источником эманации служат их материнские изотопы (радиоторий), которые вводятся в исследуемое вещество. Газ-носитель, проходя над образцом, увлекает торон в сцинтилляционную счетную камеру. Изменение скорости счета при непрерывном нагреве автоматически записывается потенциометром. Метод является динамическим и позволяет регистрировать быстро протекающие процессы в твердой фазе.

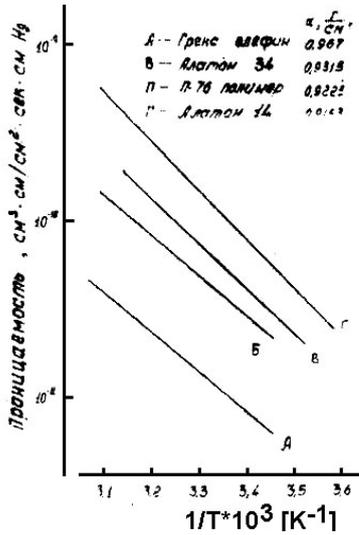


Рис. 4 Температурная зависимость проницаемости азота сквозь образцы полиэтилена различной плотности [48]

1.3. Параметры диффузии газов в полимерах

Полиэтилен изучен значительно лучше других используемых в настоящей работе полимеров. К сожалению только в единичных работах приведена полная характеристика образцов, что серьезно затрудняет сравнение данных.

1.3.1 Полиэтилен

Диффузия газов в ПЭ подчиняется уравнениям Фика. Коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости уменьшаются при увеличении плотности образца (степени кристалличности), Рис.4.

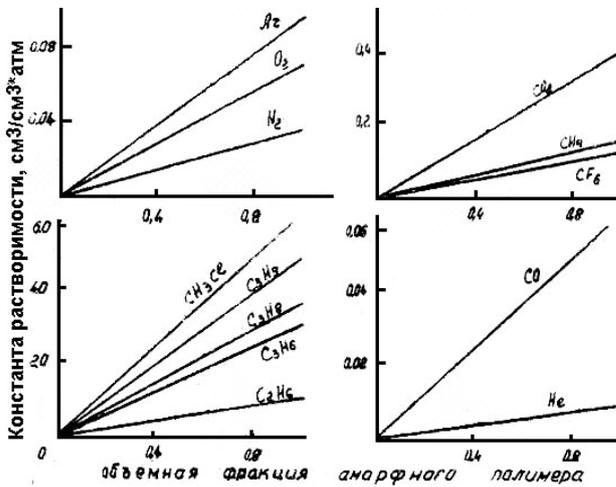


Рис.5 Влияние содержания аморфной фазы на растворимость газов в полиэтилене [49]

Для константы растворимости эта зависимость линейна (Рис.5), в случае проницаемости до сих пор не удалось установить закона, связывающего коэффициент проницаемости и плотность (Рис.6). Заметное влияние на транспортные параметры оказывают размеры, форма и функция распределения кристаллитов, а также их дефектность и структура дефектных областей. Эти параметры зависят от скорости охлаждения и режима термического отжига полимера (Рис.7).

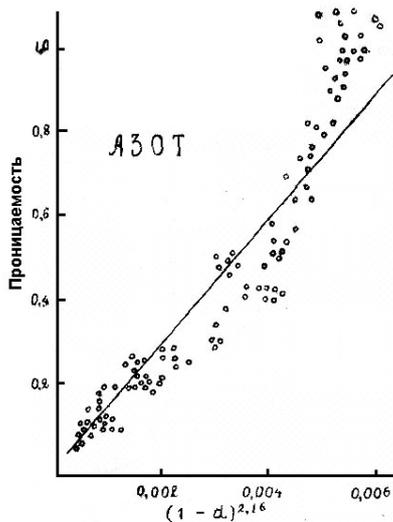


Рис.6 Проницаемость азота сквозь образцы полиэтилена различной плотности [20]

Например, растворимость этана, аргона и гелия в медленно охлажденном ПЭ несколько выше, чем в быстро охлажденном, но в быстро охлажденном, а затем отожженном при 130° растворимость газов еще выше. Коэффициенты диффузии наиболее низкие в медленно охлажденном, а самые высокие - в быстро охлажденном. В процессе отжига коэффициент диффузии обычно увеличивается, несмотря на уменьшение содержания аморфной фазы. Растворимость максимальна у этана, и минимальна у гелия. Коэффициент диффузии, наоборот максимален у гелия и минимален у этана. В ряду азот, CO₂, кислород, гелий коэффициент диффузии возрастает. Т.о.

параметры транспорта существенно зависят от физико-химических свойств диффузанта (Рис.8).

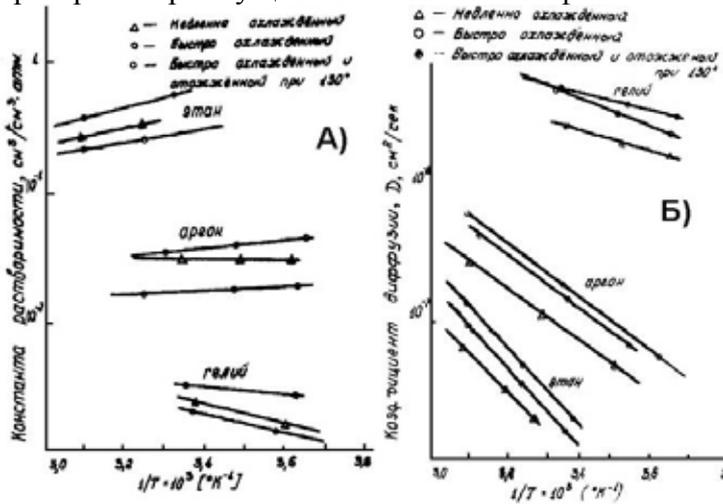


Рис.7 Температурная зависимость констант растворимости (А) и диффузии (Б) в образцах полиэтилена с различной термической историей [49]

Температурная зависимость констант подчиняется уравнениям арениусовского типа (Рис.4,7,8). С ростом температуры растворимость этана падает, аргона практически не меняется (в быстро охлажденном – падает, в охлажденном со средней скоростью – несколько возрастает), а гелия – возрастает.

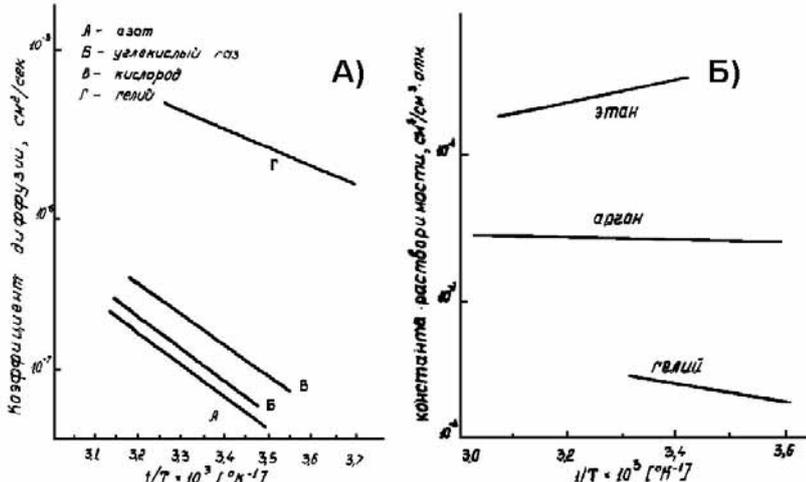
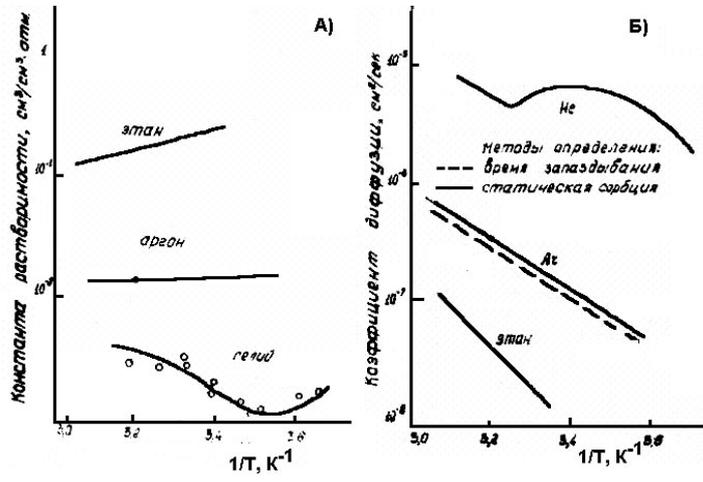


Рис. 8 Температурная зависимость коэффициентов диффузии (А) [47] и растворимости (Б) различных газов в образце полиэтилена, полученного со средней скоростью охлаждения [49]

Коэффициенты диффузии всегда растут. Исключением является диффузия и растворимость гелия в образцах ПЭ, охлажденных со средней скоростью и отожженных при 130° (Рис.9). Растворимость гелия при росте температуры сначала падает, а затем – растет (Г имеет минимум), а коэффициент диффузии сначала растет, потом падает, а затем снова увеличивается (D имеет максимум и минимум). Эффекты объяснены близостью размеров атомов гелия к размерам дефектов в ПЭ (см. Табл.1). Энергия активации и теплота растворения не зависят обычно от термической истории образцов, что обусловлено одинаковым механизмом диффузии в них.



растет, потом падает, а затем снова увеличивается (D имеет максимум и минимум). Эффекты объяснены близостью размеров атомов гелия к размерам дефектов в ПЭ (см. Табл.1). Энергия активации и теплота растворения не зависят обычно от термической истории образцов, что обусловлено одинаковым механизмом диффузии в них.

Рис.9 Температурная зависимость констант растворимости (А) и диффузии (Б) в образцах полиэтилена, охлаждённых со средней скоростью и отожжённых при 130° [49]

Таблица 1

ПАРАМЕТРЫ ТРАНСПОРТА ГАЗА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Тип полиэтилена	Плотность, г/см ³	Степень кристалличности, %	Термическая история	Газ	$D \times 10^7$ (Т °С), см ² /сек	$P \times 10^7$ (Т °С), $\frac{с}{м^3}$ - см·с·атм.	$K_p \times 10^2$ (Т °С), (*) $\frac{с}{м^3 \cdot атм}$ (**) $\frac{мг}{см^3 \cdot атм}$	Е, ккал моль	Е, ккал моль	Н, ккал моль	Литература	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Линейный «грекс» $0,15CH_3$ 1000С M _n = 40000		77	Охлаждение из расплава со скоростью 4 – 6 град/мин	He	30,7(25°)	0,087 (25°)	0,276(25°)	5,6	7,1	1,4	(47) (48)	
				N ₂	0,93	0,0109	0,9476	9,0	9,5	0,5		
				Co	0,96	0,0147	1,472	9,8	9,4	0,5		
				O ₂	1,70	0,0308	1,769	8,8	8,4	-0,4		
				Ar	1,16	0,1291	2,369	9,3	9,0	-0,3		
				CH ₄	0,57	0,0296	4,669	10,5	9,7	-0,7		
				CO ₂	1,24	0,0275	10,373	8,5	7,2	-1,3		
				SF ₆	0,016	0,00064	4,071	15,0	13,2	-1,8		
				C ₂ H ₆	0,146	0,045	29,44	12,5	10,2	-2,3		
				C ₃ H ₆	0,104	0,088	81,42	12,5	9,3	-3,1		
				C ₃ H ₈	0,049	0,041	91,31	13,6	10,7	-3,0		
C ₂ H ₄	0,247	0,0306	130,18	11,3	7,9	-3,5						
Разветвленный «Алатон-14» $3,0CH_3$ 1000С M _n = 26000		43	Охлаждение из расплава со скоростью 4 – 6 град/мин	He	68(25°)	0.375 (25°)	0.684	5.9	8.3	2.5	(46) (47)	
				N ₂	3.20	0.074	2.348	9.9	11.8	1.9		
				Co	3.32	0.113	3.648	9.5	11.1	1.7		
				O ₂	4.60	0.220	4.383	9.6	10.2	0.6		
				Ar	3.60	0.208	5.871	10.1	10.8	0.8		
				CH ₄	1.93	0.220	11.571	10.9	11.2	0.5		
				CO ₂	3.72	3.72	25.77	9.2	9.3	0.1		
				SF ₆	0.135	0.135	10.189	14.8	14.3	-0.4		
				C ₂ H ₆	0.68	0.68	72.96	12.8	11.3	-1.5		
				C ₃ H ₆	0.38	0.38	201.78	12.5	10.4	-2.1		
				C ₃ H ₈	0.32	0.32	226.29	13.3	11.2	-2.1		
C ₂ H ₄	1.05	1.05	322.62	11.9	9.3	-2.6						
$0,17CH_3$ 100С	0.941		Б. охл.	C ₂ H ₆	0,34 (25°)		** 0,635				(52)	
				С. охл.	C ₂ H ₆	0,21		0,465				
				М. охл.	C ₂ H ₆	0,135		0,4				
				Б. ох.+От	C ₂ H ₆	0,57		0,225				
				С. ох.+От	C ₂ H ₆	0,28		0,265				
				М.ох.+От	C ₂ H ₆	0,155		0,25				
Линейный $0,15CH_3$ 100С M _n = 119000	0,969 (25°)	0,792	М. ох. ¹⁾	He	25,9			6,6			(49)	
				He	33,2			6,6				
				He	37,0			6,6				
				He	46,1			6,6				
0,976	0,828	М.ох.+От 130°		He	33,2			6,6				
				He	37,0			6,6				
0,955	0,708	С. ох.		He	37,0			6,6				
				He	46,1			6,6				
0,961	0,742	С.ох.+От		He	46,1			6,6				
				He	46,1			6,6				

			110°								
	0,975	0,839	С.ох.+От 130°	He	44,1			6,6			
	0,952	0,675	Б. ох.	He	47,2			6,6			
	0,960	0,734	Б. ох.+От 110°	He	54,9			6,6			
	0,978	,856	Б. ох.+От 130°	He	47,0			6,6			
	0,969	0,792	М.ох.	Ar	0,91			9,4			
	0,976	0,728	М.ох.+От 130°	Ar	1,03			9,4			
	0,955	0,708	С. ох.	Ar	1,43			9,4			
	0,961	0,742	С.ох.+От 110°	Ar	1,29			9,4			
	0,975	0,839	С.ох.+От 130°	Ar	1,83			9,4			
	0,952	0,675	С. ох.	Ar	1,68			9,4			
	0,960	0,734	С.ох.+От 110°	Ar	1,72			9,4			
	0,978	0,856	С.ох.+От 130°	Ar	1,52			9,4			
	0,969	0,792	М.ох.	C ₂ H ₆	0,116			10,6			
	0,976	0,828	М.ох.+От 130°	C ₂ H ₆	0,143			10,6			
	0,955	0,708	С. ох.	C ₂ H ₆	0,163			10,6			
	0,961	0,742	С.ох.+От 110°	C ₂ H ₆	0,147			10,6			
	0,975	0,839	С.ох.+От 130°	C ₂ H ₆	0,183			10,6			
	0,952	0,675	Б. ох.	C ₂ H ₆	0,239			10,6			
	0,960	0,734	Б. ох.+От 110°	C ₂ H ₆	0,222			10,6			
	0,978	0,856	Б. ох.+От 130°	C ₂ H ₆				10,6			
Алатон-3 С-10 ПЭВД	0,915 4	44		CH ₄	1,8(25°)	0,28	15,0	11,3	10,9	-0,4	(46)
	0,915 4	44		C ₃ H ₈	0,26	0,69	21	15,1	11,7	-2,7	
	0,918 3	46		H ₂	77,0	0,43	0,56	5,6	7,4	1,8	
	0,918 3	46		N ₂	2,90	0,073	2,6	9,7	10,6	0,9	
«Алатон-60» ПЭНД	0,939		Б. ох. ²⁾	C ₂ H ₆	0,384(2 5°)		9,67				(81)
	0,972		Б. ох.+От	C ₂ H ₆	0,405		4,46				
	0,958		С. ох.	C ₂ H ₆	0,201		7,30				
	0,972		С. ох.+От	C ₂ H ₆	0,309		4,06				
	0,968		М. ох.	C ₂ H ₆	0,129		4,95				
	0,973		М. ох.+От	C ₂ H ₆	0,167		5,41				
	0,975		К.Д.	C ₂ H ₆	0,0461		4,75				
ПЭНД J _s +1.43 г 10 МИН	0.954		P=0 кг/см ²	CO ₂	3,1 (25°)			9			(37)
	0.954		P=75 кг/см ²	CO ₂	2,5			9			
	0.955		P=100 кг/см ²	CO ₂	2,3			9			
	0.955		P=150 кг/см ²	CO ₂	2,1			9			
	0.360		P=0 от.	CO ₂	3,7			9			
	0.959		P=75 от.	CO ₂	3,2			9			

	0.960		P=100 от.	CO ₂	2,7			9			
	0.944		P=0 Б.О.	CO ₂	3,6			9			
	0.954		P=0,6 град/мин	CO ₂	3,1			9			
	0.955		P=150,6 град/мин	CO ₂	2,1			9			
Развет вленны й			Расплав	N ₂	250(12 5°)			1,9			
				N ₂	293(15 5°)						
				N ₂	389(18 8°)						
				N ₂	412(22 6°)						
				CH ₄	250(12 5°)			4,6	2,1		
				CH ₄	400(15 5°)						
				CH ₄	549(18 8°)						
				CH ₄	421(22 7°)						
Линейн ый			Расплав	CH ₄	980(14 0°)			10	8		
				CH ₄	153(14 0°)						
				CH ₄	166(16 8°)						
				CH ₄	256(18 8°)						

Примечание к Табл. 1

Обозначения: Б – быстрое, С – среднее, М – медленное, Ох - охлаждение, От. - отжиг, 110°, 130° – температура отжига.

Формование пленок проводилось между железными пластинами. Охлаждали с контролируемой скоростью от 150°. М. ох. – кристаллизация при 120° и охлаждение до 100° за 3600 сек.; С. ох. – кристаллизация при 120° и охлаждение до 100° за 62 сек.; Б. ох. - кристаллизация при 115° и охлаждение до 100° за 10 сек. Отожженные образцы охлаждали с той же скоростью, что и медленно охлаждение.

Б. ох. – охлаждение ледяной водой; Сю ох. – охлаждение в прессе. От. – отжиг при 130° в течение 30 часов в атмосфере азота; К.Д. – кристаллизация под давлением при 137°.

Часть исходных пленок после измерения коэффициентов диффузии отжигали при температурах, близких к температуре плавления со скоростью 6 град/мин под давлением от 0 до 1150 кг/см². Отдельные образцы готовили закалкой расплава (T=250° в жидком азоте).

1.3.2 Полиметилметакрилат

Коэффициенты диффузии (Табл.2) увеличиваются с ростом температуры. Однако, в аррениусовских координатах наблюдается излом при температуре стеклования, T=107°С (Рис.10). Для высокоэластичного состояния энергия активации диффузии выше, чем для стеклообразного. Теплота растворения имеет отрицательное значение, причем ее абсолютные значения выше для высокоэластического состояния. Как известно [35], в стеклообразном состоянии существуют замороженные «дырки», число которых выше равновесного значения, и в результате, изменения энтропии процесса, ΔS, не только имеют отрицательные значения, но и уменьшаются по абсолютной величине при переходе через температуру стеклования.

Табл. 2. Диффузия CO₂ в ПММА (необлученном, облученном выше и ниже температуры стеклования, T_c = 95°) (72).

Радиационно-термическая история ПММА	Температура измерения	$D \cdot 10^9, \frac{\text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$	$P \cdot 10^9, \frac{\text{см}^2 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм.}}$	$\Delta T_D, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ΔS
1	2	3	4	5	6	7
Необлученный	25	1,6	1,0	13,2	-3,6	-13,5
	40	3,6	1,6			
	110	110	60	22,8	-2,1	-6,9
Облучен при T < T _c	25	6,3	4,2	9,0	-2,0	-4,3
	110	370	285	16,8	-1,2	-2,1
Облучен при T > T _c	25	170	120	3,8	-1,05	-3,2
	110	4460	2660	11,8	-0,7	-1,2

Табл. 3. Газопроницаемость полипропилена $P \left(\frac{\text{см}^3}{\text{с} \cdot \text{см}^2} \cdot \frac{\text{см}}{\text{см.рт.ст}} \right)$ [27].

	Атактический полипропилен		Кристаллический изотактический полипропилен	
	He	H ₂	He	H ₂
P	$3.3 \cdot 10^{-9}$	$4.1 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$
P ₀	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
E _p , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	7.7	9.2	4.5	5.4
D, $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
D ₀ , $\frac{\text{см}^2}{\text{с}}$	24	15	4.1	2.4
E _D , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	7.9	8.8	7.3	8.3
ΔS	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$4.7 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$

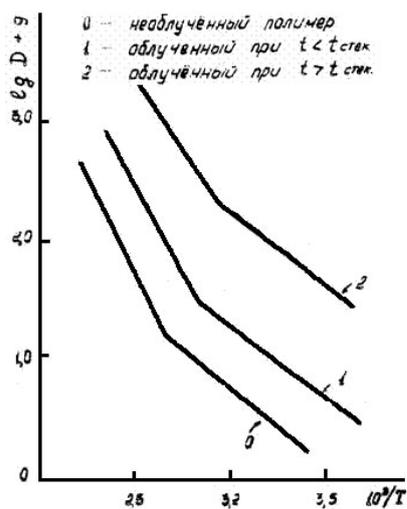


Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента диффузии CO₂ в ПММА [72].

1.3.3 Полипропилен

Транспортные характеристики ПП приведены в **Табл.4** на основе работы [36]. **Табл.5** содержит сведения об образцах, диффузионные свойства которых обсуждаются на **Рис.11-13**. Данные в интервале температур 30-70° хорошо описываются зависимостями аррениусовского типа (**Рис.11, 12**). Средние энергии активации проницаемости E_p=6,4; 10,9 и 17,8±0,2 ккал/моль для гелия, аргона и фтористого углерода соответственно. Энтальпии сорбции для аргона отрицательны и изменяются в пределах 0,5-1,0 ккал/моль, тогда как для He и CF₄ они положительны и составляют 1,7 и 2,2 ккал/моль соответственно. Энергии активации диффузии в этом случае также не зависят от термической истории полимера и степени кристалличности и составляют 4,7 для He, 11,5 для аргона и 15,7 ккал/моль для CF₄. При низких температурах имеется характерный излом на аррениусовской кривой при температуре стеклования ПП (T_c=0°) (**Рис.13**).

Табл. 4. Диффузия углекислого газа в полипропилене [37]

№	Режим охлаждения, $T_{распл.}=245^{\circ}$	Характеристика исходных образцов					Характеристика тех же образцов после отжига при 145° , 15 час					Характеристика исходных и отожженных образцов после хранения на воздух при 20°				
		d , г/см ³	φ_a	$D \cdot 10^7$ см ² /с			d , г/см ³	φ_a	$D \cdot 10^7$ см ² /с			d , г/см ³	φ_a	$D \cdot 10^7$ см ² /с		
				40°	50°	60°			40°	50°	60°			40°	50°	60°
Образцы, приготовленные на подложке из целлофана																
1	Закален при 0°	0,896	0,464	2,5	4,4	7,1	0,907	0,337	-	5,0	7,6	0,909	0,314	2,1	4,1	
2	Закален при 0°	0,897	0,453	2,6	4,5	7,4	0,905	0,360	3,1	5,4	8,7	0,907	0,337	2,6	4,6	
3	Закален при 25°	0,903	0,334	2,2	2,2	6,6	0,909	0,314	2,8	5,2	8,5	0,911	0,911	2,3	4,4	
4	15 град/мин	0,907	0,337	-	-	5,4	0,912	0,280	-	3,9	6,0	-	-	-		
5	7 град/мин	0,912	0,280	Коэффициент диффузии измерять не удалось												
6	4 град/мин	0,913	0,267	- “ -												
Образцы, приготовленные на подложке из тефлона																
7	Закален при 0°	0,896	0,404	-	4,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	15 град/мин	0,907	0,337	-	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	7 град/мин	0,911	0,290	1,8	3,1	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	4 град/мин	0,912	0,230	1,7	2,9	4,6	0,914	0,255	2,0	3,7	6,0	-	-	-	-	-
11	4 град/мин	0,913	0,267	1,8	3,0	5,1	0,224	0,244	2,2	4,0	6,3	-	-	-	-	-
12	4 град/мин	0,913	0,267	1,7	3,0	5,0	-	-	-	-	-	0,915	0,244	1,6	4,5	

Табл. 5. Свойства пленок полипропилена (рис.11-13, 32) [35]

Пленка	Описание 1)	Толщина, см	Плотность г/см ³	Содержание аморфной фазы, %
1	БА	0,0386	0,8920	56,5
3	БА	0,0370	0,8940	53,0
4	БА-150	0,0388	0,9132	29,0
14	СА	0,0372	0,8963	51,0
14а ²⁾	СА-150	0,0369	0,9136	28,8
15	МА	0,0383	0,9055	39,0
16	МА-120	0,0396	0,9123	30,5
18	БН	0,1039	0,8963	51,0
19	БН-150	0,1015	0,9119	31,0
20	СН	0,0901	0,8970	50,0
21	СН150	0,0899	0,9127	29,5
22	БН	0,1129	0,9055	69,0
24	БФ	0,0148	0,8958	52,2
24а	БФ-150	0,0169	0,9150	27,0
25	СФ	0,0169	0,8552	52,4
25а	СФ-150	0,0169	0,9144	27,5
26	МФ-	0,0154	0,9063	38,2
26а	МФ-150	0,0154	0,9148	27,4
27	-	0,0178	0,8907	58,0

ПРИМЕЧАНИЕ:

1. БА-150 температура отжига ($^{\circ}$ C)
изученный газ (А – аргон, Н – гелий, Ф – фреон 14)
скорость охлаждения из расплава (Б – быстро, С – со средней скоростью, М – медленно).
2. Индекс «а» означает предыдущую пленку, но после отжига

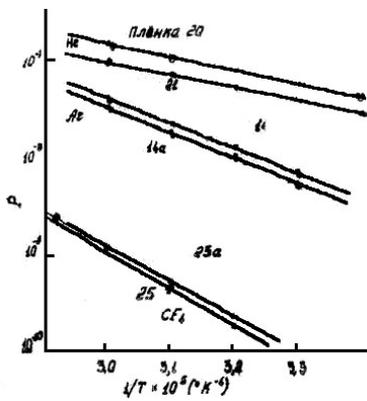


Рис.11 Температурная зависимость проницаемости образцов полипропилена, охлаждённых со средней скоростью [36]

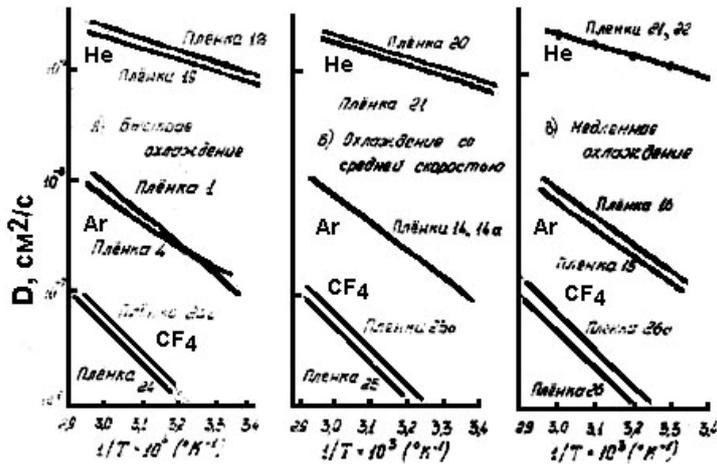
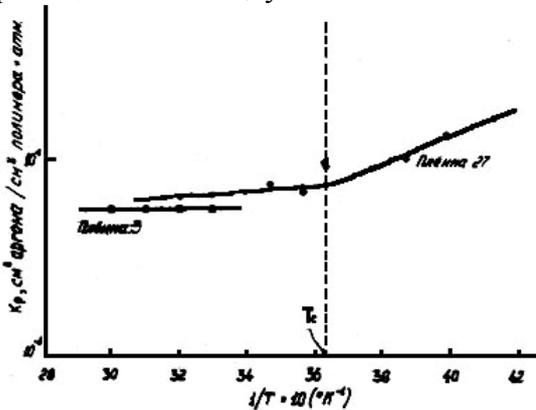


Рис.12 Температурная зависимость коэффициентов диффузии газов в образцах полипропилена, полученных с различными скоростями охлаждения [36]

Коэффициенты диффузии и растворимости зависят от степени кристалличности полимера, но значительное влияние оказывает термическая предыстория [27], наличие центров кристаллизации (Табл. 3 и 4, [38]) и размеры сферолитов (Рис.14). Так, например, проницаемость CF_4 увеличивается в отожженных пленках, несмотря на значительное уменьшение (20% в случае закалки пленки ледяной водой) содержания аморфной части полимера.



Кроме того, для ПП характерен фазовый переход типа кристалл-кристалл при 90° . Этот переход вызывает существенное изменение коэффициента диффузии после отжига пленки при температуре выше 90° .

Рис.13 Температурная зависимость константы растворимости аргона в полипропилене при низких температурах [36]

1.4 Диффузия газов и структура полукристаллических полимеров

1.4.1 Структура частично кристаллических полимеров

В ранних моделях твердый ПЭ изображался как запутанная масса молекулярных цепей, каждая из которых проходит беспорядочно через несколько маленьких кристаллитов и находящиеся между ними аморфные области. Но затем было показано [39], что сферолиты ПЭ содержат молекулярные цепи, регулярно упорядоченные тангенциально к радиальному росту элементов сферолита. В единичных монокристаллах ПЭ, выращенных из разбавленных растворов, молекулярные цепи ориентированы в направлении перпендикулярном плоской поверхности кристалла [40]. Толщина кристалла не более 100Å , тогда как длина средней молекулярной цепи составляет много тысяч ангстрем. Цепи в кристаллите сложены, причем период складки соответствует толщине пластины [41].

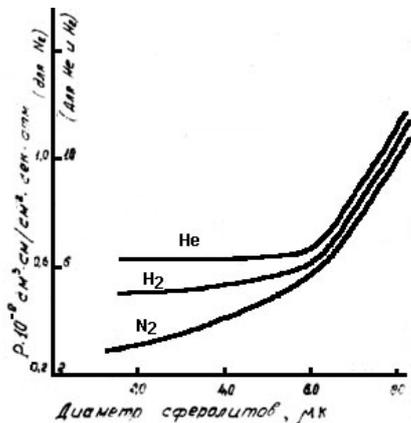


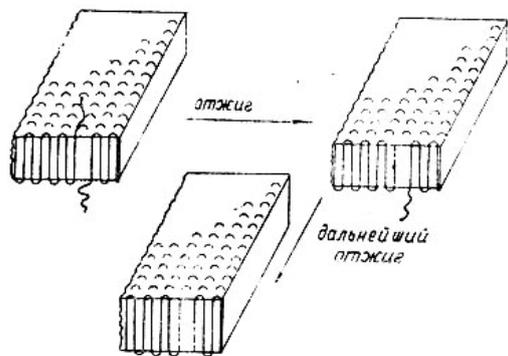
Рис.14 Зависимость газопроницаемости полипропиленовых плёнок от среднего диаметров сферолитов [38]

Такие ламели существуют и в образцах, закристаллизованных из расплава [42]. Кристаллиты блочных образцов обычно менее совершенны и более анизотричны в боковых направлениях по сравнению с закристаллизованными из раствора.

При отжиге ламели со сложенными цепями утолщаются или увеличивают высоту ступени [43]. Утолщение ламели сопровождается образованием микродыр, однако боковые ступени при этом не изменяются.

Для того, чтобы мог идти процесс утолщения, концы цепей должны непрерывно выпутываться из кристалла, приводя к образованию ряда вакансий (**Рис.15**) [36].

При медленном охлаждении из расплава или отжиге кристаллиты агрегируют в больше структурные единицы, названные сферолитами (**Рис.16**), что заметно по характерному мальтийскому кресту. Хотя сферолиты могут дать качественную индикацию термической предыстории пленки, обычно эти структуры слишком велики, что бы быть видимыми диффундирующими молекулами газа, т.к. молекулы газа взаимодействуют с меж- и внутри ламеллярным материалом при прохождении через пленку.



при достижении больших размеров сферолитов, напряжения, возникающие в пленке, вызывают ее растрескивание. Появление сквозных трещин вызывает резкое увеличение эффективного коэффициента диффузии, так что иногда его даже невозможно измерить.

Рис. 15 Утолщения ламели с образованием ряда дефектов типа вакансий [36]

1.4.2 Микропористость

которое происходит при

вторичной кристаллизации расплава, находящегося между дискретными фибриллами в сферолитах, образованным при быстрой первичной кристаллизации. Распределение пустот по размеру и форме зависит от скорости роста сферолитов и меняется от субмикропустот размером в одну элементарную ячейку до пор и трещин больших размеров и различной формы.



Рис. 16 Структура сферолитов [16]

Влияние микропористой структуры на растворимость и перенос газа зависит от непрерывности пустот в полимере и природы сорбата. Можно ожидать, что в случае однородного распределения не связанных между собой субмикропустот и при отсутствии образования гроздей молекул сорбата суммарная скорость переноса будет незначительно возрастать вследствие уменьшения плотности упаковки, вносимого участками с низкой плотностью. Вероятность совершить благоприятный единичный акт диффузии молекулой сорбата повышается при наличии пустот или дырок, для образования которых не требуется какой-либо дополнительной энергии.

Наличие соединенных между собой микропор, малых каналов или трещин в структуре полимера способствует переносу сорбата в среде, дополнительному по отношению к активированной диффузии. Одновременная диффузия и перенос по порам наблюдались для ряда полимерных систем [44]. Математическая модель, описывающая такое поведение, разработана Фришем [45].

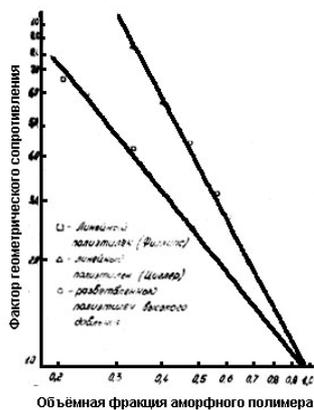


Рис. 17 Зависимость фактора геометрического сопротивления в полиэтилене от содержания аморфного полимера [49]

1.4.3 Степень кристалличности полимеров

При изучении газопроницаемости полимеров принимают [27, 46-49], что кристаллические полимеры подобны двухфазной системе: хорошо упорядоченная кристаллическая фаза диспергирована в менее жесткой аморфной матрице. Кристаллические области предполагаются не растворяющимися газ и абсолютно непроницаемыми, так что весь транспорт газа происходит в аморфной фазе, которая имеет ту же удельную проницаемость, что и без кристаллитов. Увеличение кристалличности уменьшает проницаемость вследствие уменьшения содержания аморфного материала, доступного для потока, и возникновения сил сопротивления из-за необходимости огибания диффундирующей молекулой непроницаемых кристаллитов. Предложены следующие соотношения (Рис.5):

$$\Gamma = \Phi_1 \Gamma_1 \quad (1.32)$$

и

$$D = D_1 / \eta \beta, \quad (1.33)$$

где Φ_1 - содержание аморфной фазы, Γ_1 - растворимость газа в аморфной фазе, D_1 - коэффициент диффузии в этой фазе.

Коэффициент диффузии в частично кристаллическом полимере уменьшается по сравнению с таковым для полностью аморфного [35] в соответствии с фактором «геометрического препятствия», η , который отражает наличие более извилистых диффузионных путей ввиду присутствия непроницаемых кристаллитов и β - «фактором цепной неподвижности», который отражает «сшивающее» действие кристаллитов. При этом ограничивается подвижность сегментов аморфного полимера смежными жесткими кристаллитами, создающими пространственную сетку.

Для описания диффузии в полукристаллических полимерах можно воспользоваться аналогией с электропроводностью проводящей среды, содержащей непроводящие области сферической формы. Как следует из уравнений Максвелла и Рунге [50], удельное сопротивление этой среды (аналог η/Φ_1) изменяется с объемной фракцией проводящей среды (аналог Φ_1). Эти модельные представления Клют [51] перенес на диффузионные проблемы и тогда для коэффициента диффузии в полукристаллическом материале в кристаллитами шарообразной формы:

$$D = D_1 \Psi \quad (1.34)$$

где $\Psi = \frac{2}{2 + \Phi_2}$ (исходя из уравнения Максвелла) (1.35)

и $\Psi = \frac{1}{1 - \Phi_2} \left[1 - \frac{3\Phi_2}{2 + \Phi_2 - 0,392\Phi_2^{10/3}} \right]$ (исходя из уравнения Рунге); (1.36)

$\eta = 1/\Psi$, D_1 - коэффициент диффузии в аморфном веществе, Ψ - фактор извилистости - продление пути вследствие огибания, Φ_2 - содержание кристаллической фазы.

Сравнение теоретических и экспериментальных кривых на примере диффузии H_2 , Ne и H_2O в терилене [27] показало, что соотношения (1.34, 1.35, 1.36) недостаточны для предсказания коэффициентов диффузии газов. При увеличении степени кристалличности коэффициент диффузии уменьшается сильнее, чем предсказывает теория. Это несоответствие можно обойти или введением не шарообразных, а других форм не проводящих областей, или учетом физических изменений транспортной среды. Фактор геометрического препятствия τ связан со степенью кристалличности Φ_2 формулой [46]:

$$\eta = (1 - \Phi_2)^{-n} \quad (1.37)$$

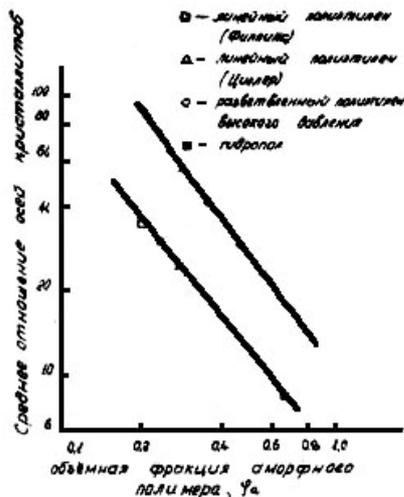
Параметр n характеризует полимер и способ его получения: для разветвленного ПЭ $n = 1,25$, для линейного ПЭ высокой плотности $n = 1,88$, а для ПП $n = 1,61$ (Рис.17). Если кристаллические образования представить в виде однородно распределенных эллипсоидов, то можно оценить величину η :

$$\eta = 1 + \Phi_2 / \aleph \quad (1.38)$$

где \aleph - константа для данной формы частиц, связанная с соотношением осей эллипсоида, причем она уменьшается с ростом несферичности. Среднее отношение осей кристаллитов в ПЭ превышает 10:1 (Рис.18).

Рис.18 Оценка анизотрии кристаллитов полиэтилена [49]

Отжиг частично кристаллических образцов сопровождается заметным уменьшением η , несмотря на увеличение кристалличности. Например, пленки



ПП, отожженные при 150° дают экспериментальное значение $\eta=3,75$, тогда как предсказанное из зависимости η от Φ_1 для того же уровня кристалличности $\eta=7,2$.

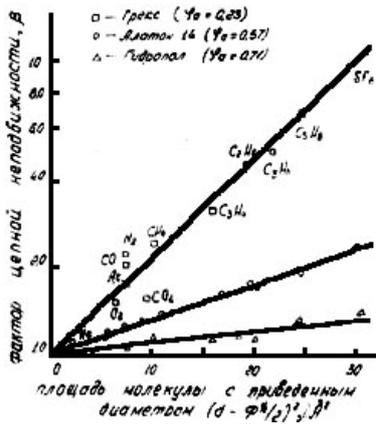


Рис.19. Влияние размеров молекулы газа на фактор цепной неподвижности (полиэтилен) [49]

При описании процесса течения газа через полимеры можно предполагать различные возможности:

а) Диффузия газа происходит только в аморфной фазе, которая, однако, отличается от чисто аморфного состояния того же полимера меньшей подвижностью цепей.

б) Диффузия происходит не только в аморфной, но и частично и в кристаллической фазе, например, по многочисленным дефектам.

в) Диффузия идет только по «кристаллической» фазе, т.е. полимер рассматривается как сильно дефектный кристалл.

Доказательство влияния кристаллитов на уменьшение подвижности в аморфных областях можно получить путем изучения изменения при кристаллизации селективности для проницаемости газов, имеющих различные молекулярные размеры. Из изменения селективности отношений можно рассчитать «фактор цепной неподвижности», β , если предположить, что вклад закрепления цепи в диффузионную способность гелия в ПЭ пренебрежимо мал ($\beta=1$) и что за коэффициент диффузии в полностью аморфном ПЭ можно принять его значения для природного каучука. При увеличении размера диффундирующей молекулы и уменьшении средних размеров кристаллитов β увеличивается (Рис.19) и в ПЭ и ПП. При постоянной степени кристалличности η - температурно независима, β изменятся с температурой как D_1 и Γ_1 .

Для отожженных пленок параметры η и β нельзя рассчитать в отдельности, т.к. η зависит от типа газа [36]. Поскольку установлено, что β сильно зависит от молекулярного диаметра, но не зависит от степени кристалличности и термической истории, то β точнее рассматривать [49] как фактор геометрического препятствия, отражающий тот факт, что в кристаллическом полимере межламеллярные расстояния, «видимые» диффундирующей молекулой газа примерно равны размерам зоны активационной диффузии для всех этих молекул.

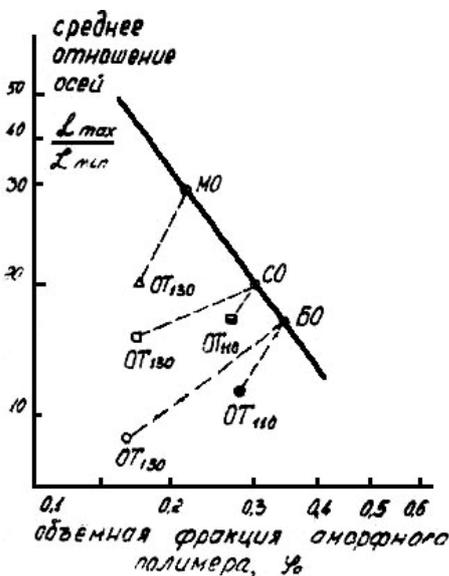
1.4.4. Геометрия кристаллитов

Данные по диффузии газов позволяют оценить размеры кристаллитов. Фактор геометрического препятствия дает анизометрию кристаллических ламелей:

$$\frac{L_{\min}}{L_{\max}} = 0,785 - \left(0,616 - \frac{\aleph}{3 + \aleph} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.39)$$

где L_{\min} и L_{\max} - минимальная и максимальная оси сфероидов, \aleph - фактор формы из (1,38). Полученные для ПЭ данные представлены на Рис.20. В случае линейного ПЭ при увеличении скорости охлаждения из расплава кажущееся отношение осей уменьшается от 30 до 15. Эта величина не дает, конечно, представления о действительном отношении ширины к толщине ламели, но, вероятно, дает отношение среднего расстояния между проницаемыми для газа дефектами к толщине ламели. Можно было ожидать, что отжиг будет понижать плотность несовершенств в кристалле, тем самым увеличивая отношение осей кристаллита, однако эксперимент показывает противоположное. Это можно объяснить образованием в процессе отжига полимера сравнительно толстых ламелей с дырками внутри.

Рис. 20 Значение среднего отношения осей кристаллитов в образцах с различной термической историей [49]



1.4.5 Ориентация кристаллитов

Эби [52] изучил связь между диффузией газов и ориентацией кристаллитов. Изменяя скорость охлаждения, можно добиться образования в поверхностном слое ПЭ пленок асимметрических сферолитов сильно вытянутых перпендикулярно к поверхности. Измерение коэффициента диффузии этана проводилось до и после удаления шлифовкой

ориентированного слоя, имеющего меньшую плотность по сравнению с остальным веществом пленки (Рис.21). Для образца с толстым слоем ориентированных кристаллитов (низкая плотность), его удаление снижает коэффициент диффузии на 50%. Это большее относительное и абсолютное понижение, чем то, которое имеет место в образце с поверхностным слоем промежуточной толщины. В образце наивысшей плотности ориентированные слои тоньше, и их удаление вызывает незначительное снижение коэффициента диффузии. Наибольший коэффициент диффузии получен в самом ориентированном слое. Эти результаты поддерживают гипотезу о том, что слой кристаллитов, ориентированных нормально к поверхности, отвечает за коэффициент диффузии в образце.

1.4.6 Сферолитные структуры

При изучении зависимости газопроницаемости ПП от размеров сферолитов [38] (Рис.14) оказалось, что газопроницаемость ПП пленок не изменяется в области размеров сферолитов от 5 до 80-100 мкм. В конце вышеуказанного интервала размеров сферолитов наблюдается лишь некоторое повышение проницаемости пленок, обусловленное небольшими изменениями в структуре полимера. При увеличении размеров сферолитов свыше 100 мкм имеет место возрастание проницаемости. Область повышения проницаемости приблизительно постоянна для разных газов. Постоянство энергии активации (от 12,5 до 12,8 ккал/моль) показывает, что не происходит существенных изменений механизма проницаемости ПП. Таким образом, показана роль надмолекулярной структуры в транспортных процессах. Релаксация напряжений приводит к появлению микропустот и трещин, образующихся преимущественно по границам сферолитов. Вначале они внутренние, но постепенно становятся сквозными, что обуславливает резкое возрастание проницаемости.

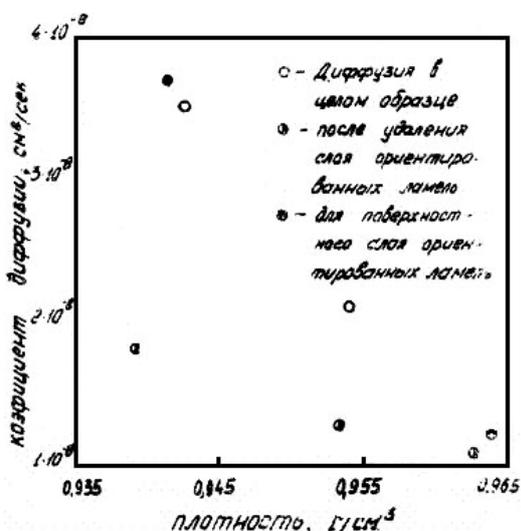


Рис. 21 Влияние строения поверхностного слоя на коэффициент диффузии газа в полиэтилене [52]

Для направленного преобразования надмолекулярной структуры ПП был применен метод использования инородной поверхности для инициирования зародышей структурообразования [37]. Тefлоновая подложка при прессовании вызывает образование у края пленки плотно упакованного упорядоченного слоя, построенного из расположенных перпендикулярно к зародышеобразующей поверхности анизотропных элементов структуры.

Измерение коэффициентов диффузии газов в таких пленках (Табл.6) [37] показано, что образование упорядоченного слоя препятствует образованию сквозных отверстий в образцах, полученных даже с очень малыми скоростями охлаждения. Такая связь процессов диффузии с размером и формой надмолекулярных образований объясняется наличием диффузии по границам раздела сферолитов. Защитное действие упорядоченного слоя связано с его сплошностью, т.е. отсутствием резко выраженных границ раздела между составляющими его структурными элементами.

Таблица 6. Оценка факторов сопротивления (47)

Газ	Грекс ($L_a=0.23$)		Алатон ($L_a=0.57$)		Гидропол ($L_a=0.7$)	
	β	τ	β	τ	β	τ
He	1,1	6,4	1,0	3,2	1,0	1,47
O ₂	1,6		1,2		1,0	
Ar	1,8		1,2		1,0	
CO ₂	1,6		1,1		0,85	
CO	2,2		1,3		1,15	
N ₂	2,0		1,2		1,1	
CH ₄	2,5		1,4		1,15	
C ₂ H ₄	4,3		1,3		1,2	
C ₃ H ₄	3,2		1,6		1,15	
C ₃ H ₆	4,6		1,7		1,1	
C ₃ H ₈	6,7		2,0		1,25	
SF ₆	11,5		2,6		1,4	

Табл. 7. Диффузии в облученном полиэтилене [67]

Газ	Пленка	Плотность г/см ³	ϕ_a %	$D \cdot 10^7$ см ² с	$P \cdot 10^7$ см ³ см ³ · с · атм	K_p см ³ см ³ · атм	E_D ккал моль	E_p ккал моль	ΔH ккал моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	A3N2	0,9183	54	77,0	0,43	0,0056	5,6	7,4	1,8
	A3O1	0,9268	55	54,0	0,44	0,0081	4,7	7,7	3,0
	A3N2	0,9183	54	2,90	0,078	0,026	9,7	9,7	0,9
	A3O2	0,9268	55	1,90	0,070	0,035	10,5	10,58	1,0
	A3N1	0,9154	56	1,80	0,280	0,15	11,3	11,3	-0,4
	A3O1	0,9611	55	0,95	0,190	0,21	11,5	11,5	0,0
	A3N1	0,9154	56	0,26	0,69	2,5	15,1	15,1	-3,4
	A3O1	0,9311	55	0,117	0,39	3,4	15,3	15,3	-2,7

A3N2 – необлученная пленка

A3O2 – облученная пленка

1.4.7 Дефекты структуры

Аномальное значение констант диффузии и растворимости гелия в полимерах и обычное поведение константы проницаемости (**Рис.9**) [49] указывает на возможность для гелия диффундировать и занимать пустоты внутри кристаллической фазы, куда большие молекулы других газов не могут проникнуть. Вероятно процесс диффузии не однороден, а состоит из двух или более транспортных процессов с различными константами скорости.

Сравнение теории нестационарной диффузии в терминах объемной фракции пустот и константы скорости заполнения дефектов с экспериментом показывает, что для охлажденной со средней скоростью и отожженной пленки ПЭ при 40° растворимость гелия чрезвычайно высока. При 15° как растворимость, так и нестационарная диффузия имеют обычные значения. При 0° растворимость снова повышена, но диффузия нормальна. Подобное поведение можно объяснить различием во внутреннем натяжении, возникающем из различия в коэффициенте температурного расширения кристаллической и аморфной фазы. Если полимер освобожден от дефектов (или если дефекты не захватывают газ) при 15°, тогда при нагревании относительное расширение аморфной фазы по сравнению с кристаллической может создавать растягивающее натяжение в кристаллитах, приводя к созданию или закрытию дефектов. Такие дефекты могут быть трудно доступными для молекул гелия и будет наблюдаться задержка достижения стационарного состояния проницаемости. При охлаждении расплава растягивающее напряжение, возникающее внутри аморфной фазы, образует пустоты, которые захватывают газ, увеличивая растворимость и уменьшая коэффициент диффузии.

Таким образом, измерение сорбции и диффузии газов в кристаллических полимерах может служить новым методом изучения дефектов.

Утолщение ламели при отжиге приводит к образованию ряда вакансий в кристаллите. Увеличение D , вызванное такими рядами вакансий, превосходит увеличение извилистости, заставляя увеличиваться D , несмотря на увеличение степени кристалличности пленки [36].

Механизм диффузии в дефектах, вероятно, не активационный и аналогичен диффузии газов в очень маленьких порах (диффузия кнудсеновского типа), и коэффициент диффузии в несколько раз больше обычно измеряемого. Однако, энергии активации не зависят от отжига пленки, что позволяет допустить существование не взаимосвязанных дефектов, проходящих через индивидуальный кристаллит. Это приводит к картине диффузии через аморфную фазу, содержащую суспензию частично проницаемых кристаллитов, причем диффундирующая молекула проводит основное время в аморфной фазе и только иногда проходит через ламеллярные дефекты.

Из рассмотрения энтропии найдено, что средняя длина диффузионного скачка в аморфной фазе ПП имеет порядок 30А. Если наблюдаемое значение коэффициента диффузии связано исключительно со способностью диффундирующей молекулы найти дефект, то получим значение 0,6% для объемного содержания дефектов, исходя из объема образца и считая дефектами одинаковыми по размеру (4,5А в диаметре) и равномерно распределенными по образцу. Эта оценка завышена, т.к. кристаллическая фаза не действует как решетка, что, например, видно из $\eta=4$ для отожженной пленки ПП.

Вероятность возникновения двух или более вакантных рядов резко падает, поэтому будет существовать распределение рядов вакансий по размерам. Следовательно, увеличение при отжиге ПП коэффициента диффузии должно определяться размером молекул пенетранта и быть меньше для больших молекул. В отожженных пленках ПП увеличение коэффициента диффузии выше предсказанного уравнением (1,33) при 30% содержании аморфной фазы и составляет 97, 66 и 44% для гелия, аргона и CF_4 ,

соответственно. Предположив, что транспорт газа в дефектах происходит по неактивационному механизму т что диффузионное сопротивление в дефектах мало по сравнению с аморфными областями, можно оценить распределение по размерам доступных для диффузии дефектов. Из увеличения D для каждого газа можно рассчитать уменьшение в извилистости диффузионных путей $\eta_{эф}/\eta$, вызванное дефектами и определить фракции дефектов, доступные для каждого газа, что дает искомое распределение.

Средний размер дефектов составляет 4,2А в диаметре, что сравнимо с размерами вакансии в моноклинной кристаллической решетке ПЭ при удалении одной цепи (4,5А). Поэтому, действительно, большинство ламеллярных дефектов является рядом вакансий в кристаллической решетке.

1.4.8 Структура некристаллических (аморфных) областей полимеров

Поскольку диффузия газов происходит по аморфным областям полимера, структура их начинает привлекать все большее внимание [53]. Основную роль играет степень сжатия аморфных областей полимера, вызванная кристаллитами. Изучение сорбции ксилола ПЭ [53] заставляет рассматривать аморфный полимер как состоящий из эластически эффективного (f) и эластически неэффективного материала (F). f состоит из связанных кристаллитами сегментов цепей, F - из складок цепей и концов цепей и изолированных молекул, не входящих в кристаллиты.

Толщина ламели линейного ПЭ уменьшается с увеличением скорости охлаждения из расплава, причем количество сложенного материала на единицу массы увеличивается и F увеличивается. После отжига ламели утолщаются и F уменьшается. В случае разветвленного ПЭ утолщения ламелей при отжиге не происходит и F почти постоянно.

Увеличение F со скоростью охлаждения может быть вызвано присутствием некристаллического полимера низкого молекулярного веса. При отжиге этот полимер может распутываться и агрегировать в вытянутые цепные кристаллиты, уменьшая F. В случае разветвленного ПЭ вещество не кристаллизуется и F нечувствительно к скорости охлаждения.

Теперь можно объяснить независимость теплоты растворения в ПЭ от степени кристалличности и термической истории полимера. Величина f не зависит от термической истории, но именно она, а не степень кристалличности, определяет сжатие аморфных областей. В процессе сорбции связанные сегменты оказывают относительно однородное гидростатическое давление на самих себя и на смежный эластически неэффективный материал. Следовательно, сорбционная способность общего некристаллического материала – как эластически эффективного, так и не эффективного – изменяется приблизительно обратно пропорционально f.

Энергия активации диффузии и фактор цепной неподвижности также нечувствительны к термической истории полимера. Однако, в процессе диффузии два типа аморфного материала могут действовать независимо. Молекула диффундирующего пенетранта будет испытывать намного большие трудности, проходя между жесткими и немобильными эластически эффективными цепями, чем проходя между относительно гибкими концами цепей и изолированными молекулами. Диффузионная способность должна уменьшаться не пропорционально f, как растворимость, а значительно сильнее, что и наблюдается экспериментально.

Только треть некристаллического полимера сжимается эластически эффективными связанными цепями. Эта доля увеличивается со скоростью кристаллизации из расплава и достигает единицы для высоко ориентированного вытянутого на холоду полимера. Полимер, лишенный эластически неэффективного материала (фракционированием или кристаллизацией под давлением) должен обладать очень низкими коэффициентами диффузии для газов и паров.

1.5 Температурная зависимость

Температурная зависимость коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости в небольшом интервале температур можно представить соотношениями типа уравнения Аррениуса [54, 55]:

$$P=P_0\exp(-E_p/RT) \quad (1.40)$$

$$D=D_0\exp(-E_D/RT) \quad (1.41)$$

$$\Gamma=\Gamma_0\exp(-\Delta H/RT) \quad (1.42)$$

где E_p и E_D - кажущиеся (эффективные) энергии активации для суммарного процесса проницаемости и диффузии, а ΔH – соответствующая теплота растворения. Из определения $P=\Gamma*D$ следует, что:

$$E_p=E_D + \Delta H \quad (1.43)$$

$$P_0=\Gamma_0*D_0 \quad (1.44)$$

Процесс сорбции газа полимером может протекать в две стадии [17]: конденсация пара на полимере и растворение сконденсированного пара. Таким образом ΔH равна сумме мольной теплоты конденсации и парциальной мольной теплоты смешения:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{конд}} + \Delta H_1 \quad (1.45)$$

Значение ΔH_1 можно оценить из плотностей когезионной энергии сорбата и полимера с помощью уравнения Гильдебранта [56]. Для таких газов, как H_2 , He, D_2 , N_2 , Ar, CO_2 и др. при комнатной температуре значение $\Delta H_{\text{конд}}$ весьма мало и поэтому ΔH в основном определяется членом ΔH_1 . Теплота растворения инертных газов мала и положительна, константа растворимости Γ монотонно возрастает с ростом температуры. Для конденсированных газов и паров величина ΔH отрицательна и растворимость понижается с ростом температуры.

Процесс диффузии в аморфном полимере можно интерпретировать как перемещение молекул сорбата через клубок полимерных цепей и дырок. В полимере дырки исчезают и вновь образуются под действием тепловых флуктуаций. Диффузия протекает вследствие перемещения молекул сорбата от дырки к дырке под влиянием градиента концентрации и кооперативного действия окружающего комплекса молекул. Энергия активации диффузии E_D связана с энергией, требуемой для образования дырок против когезионных сил среды, плюс энергия, необходимая для того, чтобы молекула газа преодолела связи с окружающей средой. Предэкспоненциальный множитель D_0 можно связать с числом дырок в полимерной структуре в присутствии сорбата.

В основе теорий температурной зависимости скорости диффузии лежит представление о том, что диффундирующая частица совершает диффузионный скачек длиной d в случайном направлении каждые t^* секунд. По теории «прыжков» для вещества, находящегося в твердом состоянии, коэффициент диффузии, характеризующий этот процесс [57] равен:

$$D = \frac{d^2}{6t^*} \quad (1.46)$$

Переход движущейся молекулы от данного положения равновесия к следующему можно рассматривать как эквивалент прохождения системы через энергетический барьер, тогда [58]:

$$D = \frac{d^2 \nu}{6} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.47)$$

где ν - частота колебаний частицы по координате диффузии относительно равновесного положения, определяемого минимумом энергии межмолекулярного взаимодействия.

Теория переходного состояния в процессе переноса приводит к следующему выражению для коэффициента диффузии [59]:

$$D = \chi \frac{kT}{h} d^2 \exp\left(-\frac{\Delta F^{**}}{RT}\right) \quad (1.48)$$

где k - постоянная Больцмана, h - постоянная Планка, $\chi \approx 1$ - трансмиссионный коэффициент ΔF^{**} - свободная энергия активации.

$$D = \frac{kT}{h} d^2 \exp\left(\frac{\Delta S^{**}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{**}}{RT}\right) \quad (1.49)$$

где ΔS^{**} и ΔH^{**} - энтропия и энергия активации, соответственно.

Отсюда:

$$E_D = \Delta H^{**} + RT \quad (1.50)$$

и

$$D_0 = \chi \frac{kT}{h} d^2 \exp\left(\frac{\Delta S^{**}}{R}\right) \quad (1.51)$$

Теория активационных зон предполагает, что энергия активации связана как с движением сегмента цепи, участвующего в диффузии, так и с диффундирующими молекулами. Полученное Баррером [60] выражение для D при $\rho_f = 1/6$ имеет вид:

$$D = \left[\frac{\nu d^2}{6(f^{*-1})} \right] \left(\frac{E}{RT} \right)^{f-1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.52)$$

где ρ_f - вероятность того, что f степеней свободы кооперируются для осуществления акта диффузии, F^* - относительное число степеней свободы. Значение f для диффузии газов в каучуке обычно составляют 13-14.

Приведенные теории позволяют объяснить странный факт уменьшения энергии активации диффузии при отжиге ПЭ, т.к. при увеличении степени кристалличности энергия активации должна скорее повышаться

[27]. Этот факт становится понятным, если диффузия соответствует представлениям Эйринга о процессе обмена мест. Длина элементарного шага диффузии в полимерах очень велика, больше, чем при диффузии в низкомолекулярных веществах и намного больше атомного расстояния между полимерными цепями (20А для диффузии водорода в териле). Во время элементарного скачка в полимере для диффузии должен активироваться более длинный отрезок полимерной цепи. Очевидно, что энергия активации для отрезка макромолекулы увеличивается с длиной диффузионного скачка. Из уменьшения энергии активации при отжиге можно заключить, что проницаемые «аморфные» области очень малы и что движение цепей в этих областях ниже, чем в чисто аморфном веществе и не превышает величину отрезка цепи, активирующегося при диффузии в аморфном веществе (как для мелко кристаллического, так и сферолитического материала. В последнем случае можно говорить о границах зерен и принять, что свойства этих областей не идентичны свойствам аморфных веществ. Поэтому лучше всего рассматривать структуру полимера [27] как сильно разрушенную кристаллическую структуру с многочисленными дефектами, разупорядоченными областями и границами зерен. Эта модель, лучше, чем двухфазная, объясняет уменьшение растворимости и диффузионной способности газов при кристаллизации полимера.

1.6 Влияние физико-химической природы компонентов на диффузионные параметры

Значение константы растворимости зависит от размера и формы молекул сорбата [61]:

$$\Gamma(0) = \Gamma(0) \cdot \exp(-\Delta V^*) \quad (1.53)$$

где $\Gamma(0)$ – коэффициент внутренней растворимости для сорбата с «нулевым» молярным объемом – зависит от формы молекулы сорбата, ΔV^* – константа, зависящая от природы полимера, V^* – молярный объем сорбированного пара.

Коэффициенты диффузии обычно уменьшаются с ростом молекулярного веса или объема молекулы сорбата [62]. Энергия активации диффузии пропорциональна размерам диффундирующей молекулы, причем наилучшая корреляция наблюдается, если в расчет принимается площадь или диаметр поперечного сечения [63].

Равновесная растворимость сорбата в полимере зависит от их взаимной совместимости, причем в этом случае применим широко известный принцип «подобное растворяется в подобном».

Растворимость газа в аморфном ПЭ можно связать с $\frac{\epsilon}{k}$ – силовой постоянной потенциального поля,

вычисляемой по уравнению Леннарда-Джонса. Корреляцию можно ввести из выравнивания химического потенциала газа с химическим потенциалом растворенного газа [48]. Считая инертный газ идеальным, получим химический потенциал:

$$\mu_g = RT \ln(P/P_0) \quad (1.54)$$

Где P – одна атмосфера, P_0 – давление паров при 25°.

Из интегрального уравнения Клаузиуса-Клайперона:

$$\mu_g = \Delta S^v (T_g - 228) \quad (1.55)$$

где ΔS^v – энтропия испарения при T_b – нормальной температуре кипения. Используя правило Тронтона для

энтропии испарения и вводя $\frac{\epsilon}{k}$ для T_b :

$$T_b = 0,6 \frac{\epsilon}{k} \quad (1.56)$$

$$\text{Получим: } \mu_g = 0,0156 \frac{\epsilon}{k} - 5,96 \text{ (ккал/моль)} \quad (1.57)$$

Где $\frac{\epsilon}{k}$ – силовая константа в потенциале Леннарда-Джонса (6-12) потенциального поля, выраженная в °К.

Химический потенциал растворенного газа можно получить из уравнения Флори-Хаггинса [56]:

$$\mu_{dg} = RT \left\{ \ln(1 - \bar{v}_p) + \left[1 - \frac{1}{m} \bar{v}_p + \chi \bar{v}_p^2 \right] \right\}$$

Где \bar{v}_p – объемная фракция полимера, m – приблизительное число $-\text{CH}_2-$ групп в аморфном сегменте цепи и χ – смешанный параметр, относящийся к теплоте растворения.

Если столкновения растворенных молекул происходят достаточно редко, так что $\bar{v}_p = 1$, то $m=20$ для большинства изученных кристаллических полимеров. Определенная из сорбции паров Γ_1 связана с $(1 - \bar{v}_p)$:

$$\Gamma = 22400(1 - \bar{v}_p) \bar{v} \quad (1.59)$$

Где \bar{v} - парциальный мольный объем растворенного газа. Следовательно

$$\mu_{dg} = 0,59(\ln \Gamma_1 \bar{v} - 9,02 + \chi) \quad (1.60)$$

и

$$\ln \Gamma_1 \bar{v} = 0,026 \frac{\varepsilon}{k} - (1 + \chi) \quad (1.61)$$

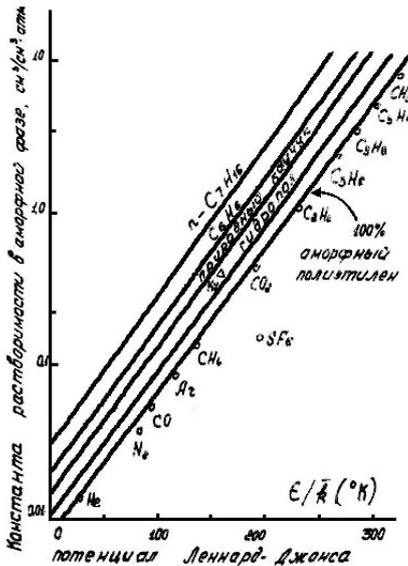


Рис.22 Связь между константой растворимости, Kp^* , и потенциалом Леннарда-Джонса [49]

Причем ε - минимальное значение энергии, соответствующее наиболее вероятной потенциальной энергии взаимодействия между двумя молекулами в конденсированном состоянии. Силовая константа $\frac{\varepsilon}{k}$ в этом случае количественно определяет растворимость газа, его тенденцию к конденсации. Так как нет надежного метода определения \bar{v} и χ , соизмеримого по точности с Γ_1 и $\frac{\varepsilon}{k}$, то в качестве первого приближения

предположили, что $\ln \bar{v}$ и χ пропорциональны $-\frac{\varepsilon}{k}$.

Полученные результаты приведены на **Рис.22**, причем уравнение прямой для прикладных целей [47]:

$$\ln \Gamma_1 = 0,022 \frac{\varepsilon}{k} - 5,07 \quad (1.62)$$

Замечание. К формуле (1.62) нужно относиться крайне осторожно. Действительно, для C_3H_8 экспериментальное $\Gamma_1 = 3,97 \pm 0,06$ (см. **Рис.22**), а формула (1.62) для $\frac{\varepsilon}{k} = 184$ дает 3,25, что тем не менее считается Михаэльсом прекрасным совпадением.

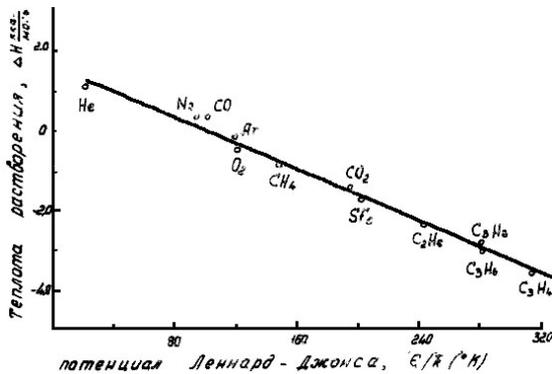


Рис.23 Корреляция теплот растворения газов в линейном полиэтилене [49]

Табл. . Параметры газов

Газ	$\frac{\varepsilon}{k}$	Диаметр молекулы, d, А
He	10	2,2
H ₂	-	2,7
N ₂	95	3,7
CO	100	3,7
O ₂	118	3,5
Ar	122	3,6
CH ₄	148	4,1
CO ₂	189	3,9
SF ₆	201	6,4
C ₂ H ₂	-	4,8
C ₂ H ₆	243	5,2
C ₃ H ₆	281	5,4
C ₃ H ₈	284	5,8
C ₃ H ₄	302	4,9
CH ₃ Cl	320	-
Rn	280	4,3

Теплота смешения зависит от плотности когезионной энергии сконденсированного сорбата и полимера. Теплота растворения газов в линейном ПЭ линейно связана с параметром $\frac{\varepsilon}{k}$ [48]. В разветвленном ПЭ экспериментальная теплота растворения порядка 1 ккал/моль не согласуется с теоретической зависимостью, рассчитанной по силовой константе, вероятно, вследствие плавления кристаллитов в присутствии сорбата.

$$\Delta H = 0,59\chi - 0,0156 \frac{\varepsilon}{k} \quad (1,63)$$

Уравнение регрессии (Рис.23):

$$\Delta H = 1,75 - 0,0164 \frac{\varepsilon}{k} \text{ ккал/моль} \quad (1,64)$$

В большинстве систем полимер-сорбат обычно как диффузия, так и проницаемость возрастают с увеличением подобия между компонентами. Брант [64] определил энергию, необходимую для симметричного разделения двух цепных сегментов полимера, при прохождении диффундирующей молекулы между ними. Теоретическое выражение включает два члена: межмолекулярную энергию E_i и внутримолекулярную энергию E_b , которая является функцией подвижности цепных сегментов. Эти энергии с точностью 15% для газов в ПЭ равны:

$$E_i = \frac{\ell}{2} \left[d - \frac{\phi^{1/2}}{2} \right] d_p N P_i \quad (1,65)$$

$$E_b = \frac{36\Phi^*}{F\ell^2} \left[d - \frac{\phi^{1/2}}{2} \right]^2 \quad (1,66)$$

где ℓ - длина каждого цепного сегмента, включенного в диффузионный шаг, d - диаметр молекулы газа, ϕ - свободный объем на единицу длины $-\text{CH}_2-$ групп, измеренный вдоль оси цепи и $\phi^{1/2}/2$ - среднее свободное расстояние между цепными сегментами, d_p - диаметр полимерного цепного сегмента, N - число Авогадро, P_i - внутреннее давление аморфного полимера, Φ^* - максимальная энергия вращения $-\text{CH}_2-$ групп и F - число степеней свободы, включенных в движение цепей.

При рассмотрении энергии активации диффузии следует учитывать кооперативное движение нескольких цепных сегментов и диффундирующей молекулы при совершении диффузионного скачка. Однако, если главным вкладом в E является межмолекулярная энергия, идущая на простое симметричное разделение цепных сегментов, то [46]:

$$\ln\left(\frac{D_1}{d^2}\right) = A \left[d - \frac{\phi^{1/2}}{2} \right] \quad (1,67)$$

где A - зависящая от температуры константа пропорциональности. Для сферических молекул диаметр молекулы газа d определяется из кинетической теории газов, а ϕ - вычитанием из удельного объема аморфного полимера удельного объема кристаллического полимера, в котором достигается максимальная плотность цепных сегментов. Если длина $-\text{CH}_2-$ групп составляет 1,27А, то $\phi^{1/2}/2=0,9\text{А}$. Для молекул, больших, чем молекула кислорода, наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом (Рис.24). Сильное отклонение значений для гелия и водорода объясняется тем, что размеры этих молекул сравнимы с $\phi^{1/2}/2$ ($\phi^{1/2}$ - среднее свободное расстояние, на которое могут раздвигаться цепи в аморфном полимере) и для этих газов возможно «скольжение» - диффузия без активации.

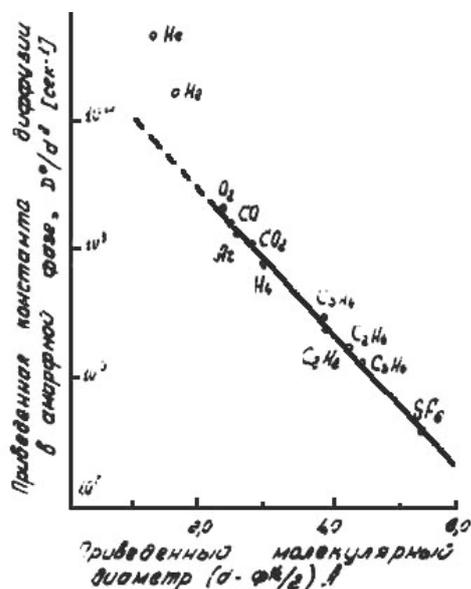


Рис.24 Корреляция коэффициентов диффузии в аморфном полиэтилене (природный каучук) [49]

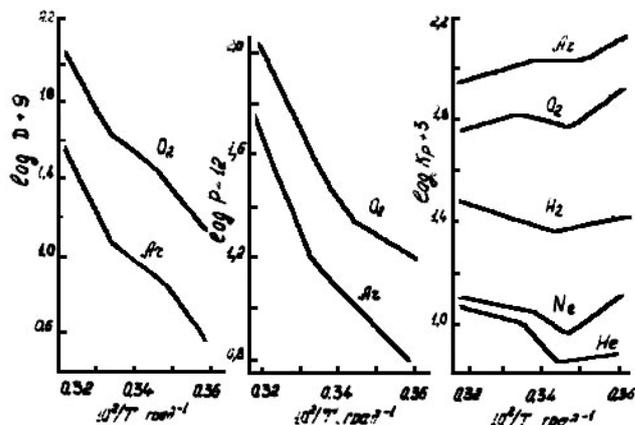


Рис. 25 Температурная зависимость коэффициентов проницаемости (P), растворимости (Kp) и диффузии (D) газов в поливинилацетате [35]

Уравнение регрессии (Рис.24):

$$\ln\left(\frac{D_1}{d^2}\right) = 3.66 - 1.32\left[d - \frac{\phi^{1/2}}{2}\right] \quad (1,68)$$

где D_1 выражено в 10^9 сек^{-1} , а $d - \phi^{1/2}/2$ - в А.

Энергия активации диффузии:

$$E_D = 2.2\left[d - \frac{\phi^{1/2}}{2}\right] + 2.6 \quad (1,69) \text{ для линейного ПЭ}$$

$$E_D = 1.8\left[d - \frac{\phi^{1/2}}{2}\right] + 4.6 \quad (1,70) \text{ для разветвленного ПЭ}$$

где E_D - в ккал/моль.

Величины кажущейся энергии активации для диффузии и проницаемости, связанные с образованием дырок, возрастают с увеличением размеров молекул сорбата и жесткости макромолекул.

1.7 Диффузия в облученном полиэтилене

Будучи линейным, ПЭ относится к полимерам, сшивающегося типа под действием больших доз ионизирующей радиации.

Диффузия гелия и аргона в полиэтилене, полиамиде и полимере СКС-30 уменьшается с повышением дозы гамма-облучения ^{60}Co [65].

Чмутов и Финкель [66] обнаружили резкое повышение растворимости водяного пара в ПЭ облученном на воздухе, сопровождающееся относительно небольшим уменьшением коэффициента диффузии вследствие сшивки полимера, так что проницаемость повышалась. Увеличение параметра Γ приписано образованию полярных групп в полимере и небольшому уменьшению кристалличности под влиянием облучения.

Для полиэтиленовых пленок, облученных на воздухе (мощность дозы $1,34 \cdot 10^6$ р/час; доза - 10^8 рентген) [67], могут иметь место три, а возможно и четыре изменения в морфологии, топологии и химической структуре полимера (см. Табл.7).

Влияние облучения на сорбционные свойства ПЭ связано, главным образом, с химическими изменениями в ПЭ, которые приводят к увеличению растворимости газов и более положительной теплоте растворения. В облученных пленках значение Γ для всех газов на 40% выше. Значение теплот растворимости в облученном полимере в среднем на 0,5 ккал/моль более положительно, чем в необлученном полимере. Облучение уменьшает коэффициент диффузии и тем сильнее, чем больше молекула диффундирующего газа. Энергия активации диффузии только незначительно увеличивается при облучении и это увеличение не зависит от размеров молекулы газа.

При облучении изменяются как D_0 , так и E_D . Там, где «активационный» процесс включает большое число степеней свободы, наблюдается пропорциональное увеличение энергии активации. Как известно, для индивидуального диффузионного шага имеются спектры энергий и длин диффузионных шагов, которые приводят к среднему экспериментальному значению. В полностью аморфной матрице макромолекул этот спектр может быть весьма широк. Если цепные сегменты аморфного полимера значительно ограничены в своей подвижности кристаллизацией и/или сшивкой, первое изменение, которое будет наблюдаться - это

потери доступности некоторых низко энергетических мест. В результате произойдет уменьшение энтропии активации, не компенсированное изменением в энергии активации, особенно если задержки полимерных цепей гетерогенно распределены в молекулярном пространстве. Тогда изменения в коэффициентах диффузии будут связаны с изменениями не столько энергии активации, сколько D_0 . Если сшивка в облученном ПЭ распределена так, что образуются маленькие фрагменты высокосшитого полимера, непроницаемые для газовых молекул, то E_D не изменяется и коэффициенты диффузии будут уменьшаться вследствие потери доступных мест в полимере для диффузии, а также увеличения среднего диффузионного пути через полимер.

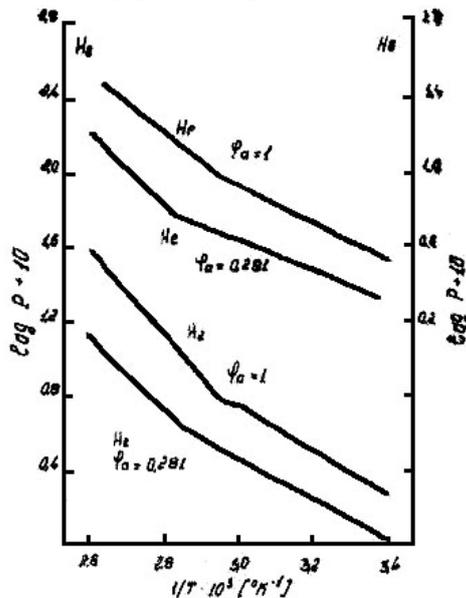
Помимо суммарной дозы, определенную роль в транспортных процессах играет и мощность дозы. Как показал Гиберсон [68] при переносе кислорода в облученном ПЭ константа растворимости уменьшается с ростом мощности дозы, содержание аморфной фазы не изменяется, коэффициент диффузии в аморфной фазе незначительно увеличивается, а фактор геометрического сопротивления и фактор закрепления цепи уменьшаются. В этой же работе получены прямые доказательства диффузии газов в аморфных областях, путем изучения отжига радикалов при постоблученном окислении полимеров.

1.8 Диффузия при структурных переходах

1.8.1 Стеклование

Переход стеклообразного полимера в высокоэластическое состояние связан с проявлением подвижности сегментов главной полимерной цепи. Следует ожидать, что такой переход окажет заметное влияние на транспортные процессы. Действительно, температурная зависимость, построенная в аррениусовских координатах, коэффициентов проницаемости, растворимости и диффузии распадается на прямолинейные участки, пересекающиеся при температуре стеклования, T_c . Например, такие точки пересечения обнаружены для диффузии гелия, водорода, неона, кислорода и аргона в поливинилацетате [35, 68] (Рис.25), для воды в сополимере винилхлорида и винилацетата [70], для паров воды и органических жидкостей в виниловых полимерах [62, 71], водорода и дейтерия в поливинилфториде [26], торона в поливинилолом спирте и полиметилметакрилате [7], углекислого газа в полибутил- и полиметилметакрилате [72] и ряда других систем.

Аналогичное поведение наблюдается и при стекловании частично кристаллических полимеров. Так, температуры пересечения прямолинейных участков как коэффициентов проницаемости, так и диффузии различных газов в терилене находятся при 66° (He и H_2) для аморфного терилена, при 77° (He), 75° (H_2) [27], 80° (Rn) [7] - для кристаллического терилена (температуры стеклования составляют 68° и 71° для аморфного



и кристаллического терилена, соответственно (Рис.26). Аррениусовская кривая растворимости аргона в полипропилене [36] претерпевает излом при температуре стеклования (0°), Рис.13, причем растворимость в стеклообразном полимере значительно больше, чем предсказывается на основе экстраполяции из каучукоподобной области. Это объяснено существованием «замороженных» микропустот или дырок, в которых сорбция приводит к повышенной растворимости газов ниже T_c .

Рис.26 Температурная зависимость проницаемости гелия и водорода в аморфном и частично кристаллическом терилене [27]

При изучении влияния структурных переходов сополимера винилхлорида и винилацетта на диффузию молекул различных размеров (водород, гелий, неон, кислород, аммиак, окись углерода, вода) было показано [70], что переходы регистрируются лишь в случае двуокиси углерода и воды. Температурная зависимость диффузии, воды, гелия, неона, аргона, криптона, двуокиси углерода, сероводорода и др. газов в полиметилметакрилате ниже и выше температуры стеклования обнаруживает излом только в случае воды [69]. исходя из этих работ Станнет [69] даже предположил, что молекулы водорода слишком малы, чтобы их использовать для детектирования структурных переходов. Однако, это справедливо далеко не для всех систем [26]. нечувствительность диффузии малых молекул к структурным изменениям вызвана наличием пустот большого размера, т.к. высокая подвижность участков полимерной цепи даже ниже температуры перехода, позволяет им образовывать пустоты, размеры которых равны или больше диффундирующих молекул. Кроме того, некоторые вещества (например, вода) обладают пластифицирующим действием.

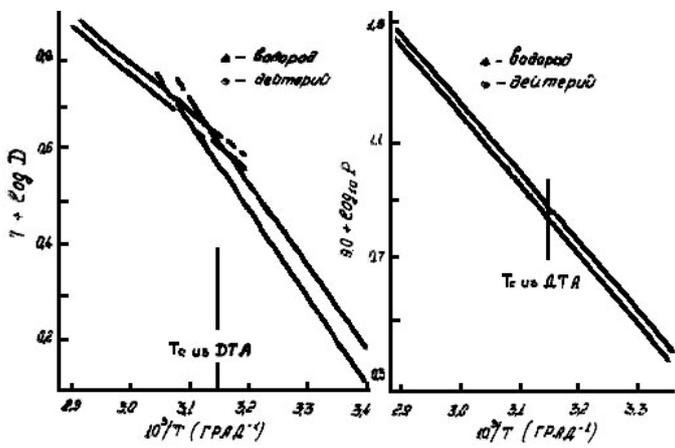


Рис.27 Температурная зависимость констант проницаемости и диффузии водорода в поливинилфториде [26]

При переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние обычно наблюдается резкое возрастание как энергии активации, так и предэкспоненциального множителя. Для объяснения скачкообразного изменения экспериментально определяемых значений энергии активации E_0 и

предэкспоненциального множителя D_0' , Рыскин и Журков [62, 71] выдвинули предположение о зависимости E_0 от температуры

$$E_0 = E_c(1 + \alpha T_c) \quad (1,71)$$

$$\ln D_0' = \ln D_0 + E_c \alpha / R \quad (1,72)$$

где E_c – энергия активации при температуре перехода.

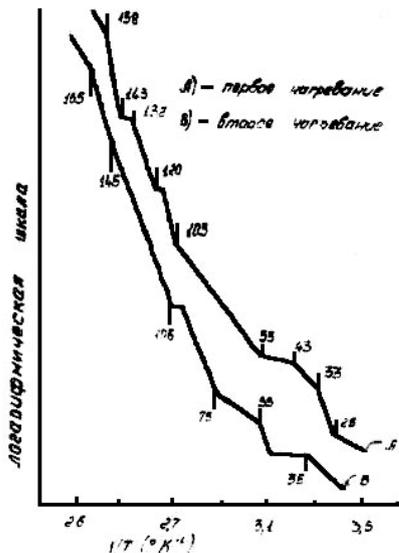
Температурный коэффициент α зависит от природы полимера, его численное значение того же порядка, что и температурный коэффициент теплоты испарения органических жидкостей. Согласно этой теории механизм диффузии не изменяется, а изменяется температурный коэффициент энергии активации. По другой точке зрения [73] величина температурного коэффициента диффузии E_D обусловлена как ростом скорости диффузии при постоянном объеме, так и ростом скорости диффузии вследствие термического расширения среды.

Возрастание величины E при повышении температуры с переходом через точку T_c может быть объяснено по аналогии с данными Майерса [35], который на примере поливинилацетата показал, что длина пути для единичного акта диффузии (и, тем самым, значение предэкспоненциального множителя) составляет при $T < T_c$ 10А, а при $T > T_c$ 25А. Это указывает на то, что при более высоких температурах

1.8.2 Изофазовые переходы

Д.Нитцольд [75] использовал диффузию торона для изучения процессов, протекающих при нагревании полимера (полиметилметакрилат и тетраацетат целлюлозы) в пределах стеклообразного состояния. Экспериментальные кривые в аррениусовских координатах распадаются на последовательность прямых с разным наклоном, что указывает на протекание ряда диффузионных процессов с разными предэкспоненциальными множителями и разной энергией активации. Переход от одной прямой к соседней осуществляется, как правило, четким изломом, а иногда, с образованием переходной площадки или скачком (Рис.28). Точки перехода, экспериментально обнаруженные в большом числе независимых и повторных измерений, разбросаны по температурной шкале, хотя для обоих полимеров можно выделить значения температур, вблизи которых группируются точки перехода. Необходимо отметить, что на одной отдельно взятой кривой проявляются не все обнаруженные точки, а только часть из них.

Рис.28 Эманационные кривые тетраацетата целлюлозы, построенные по данным изотермического нагревания [75]



длина единичного диффузионного скачка будет зависеть от густоты и прочности сетки межмолекулярных связей. Увеличение энергии активации диффузии и предэкспоненциального множителя, происходящее при определенных температурах, по-видимому, является следствием изменения степени фиксации межмолекулярных связей. Разнообразие надмолекулярных образований, находящихся в полимерах, может привести к целому набору связей между ними с разной энергией и разной температурой перехода. Поскольку стеклообразные полимеры представляют собой термодинамически неравновесные системы, степень

развитости надмолекулярной структуры, прочность межмолекулярных связей и значения температур переходов сильно зависят от предыстории образца и режима испытания. В результате этого в отдельном акте нагревания (охлаждения) осуществляются не все возможные состояния, что приводит к разбросу регистрируемых температур переходов по температурной шкале.

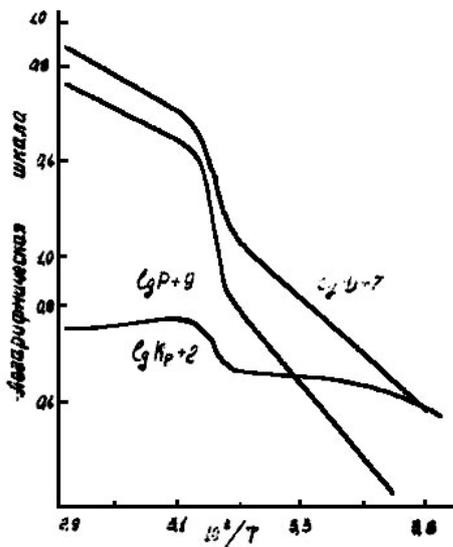


Рис.29 Температурная зависимость параметров транспорта азота в гуттаперче [79]

1.8.3 Кристаллизация и плавление

Как было показано выше, проницаемость частично кристаллического полимера меньше, чем проницаемость соответствующего аморфного полимера. Например, значения Р, D и Г для азота в гуттаперче [76] заметно уменьшаются ниже температуры кристаллизации (**Рис.29**). В кристаллическом ПП коэффициенты и энергии активации диффузии и проницаемости газов меньше, чем в аморфном [27]. Коэффициенты диффузии и растворимости гелия, водорода и паров воды в терилене при кристаллизации уменьшаются, причем коэффициент диффузии азота уменьшается сильнее, чем для гелия и водорода [27].

Влияние кристаллизации на транспорт газа значительно сильнее, чем на удельный объем. Так, коэффициент проницаемости в терилене при 106° уменьшается в два раза при увеличении степени кристалличности на 25%, тогда как удельный объем изменяется на 3%. Это явление было использовано для изучения кристаллизации терилена [27]. «Изотермы проницаемости» (**Рис.30**) очень похожи на известные кристаллизационные изотермы удельного объема. Уменьшение проницаемости при кристаллизации для газов со сравнимыми молекулярными весами (гелий, водород) примерно одинаково, но для азота оно значительно выше.

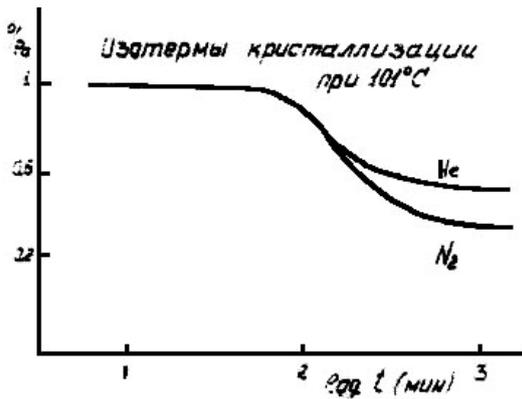


Рис.30 Изотермы проницаемости гелия и азота в терилене в процессе кристаллизации при 110° [27]

Были изучены кривые эманирования при нагревании аморфных и кристаллических образцов полиэтилентерефталата [7]. При нагревании аморфных пленок ПЭТФ на кривых эманирования (**Рис.31А**) наблюдается площадка при температурах на 30-40° выше температуры стеклования, связанной с кристаллизацией. При

дальнейшем повышении температуры происходит уменьшение эманирования.

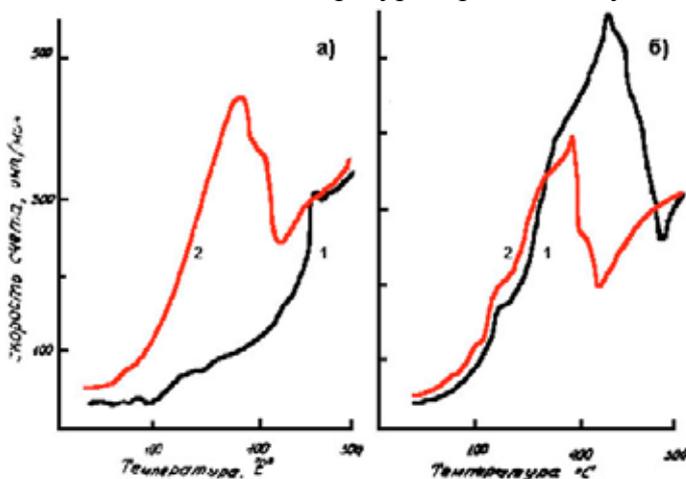


Рис. 31 Зависимость эманирования полиэтилентерафталата от температуры [7]

При нагревании кристаллических образцов ПЭТФ выше температуры стеклования (**Рис.31Б**) наблюдается повышение эманирования, которое затем резко снижается при плавлении. Вид кривых эманирования, полученных при охлаждении расплава, зависит от его предыстории. Если расплав предварительно нагреть на 35-40° выше температуры плавления, то при последующем охлаждении в области 200° наблюдается резкое повышение эманирования. При дальнейшем нагревании кривая эманирования

совпадает с кривой нагревания кристаллического ПЭТФ, причем эманулирующая способность существенно выше, чем для кривой нагревания аморфного образца. Если же расплав сразу после плавления, не перегревая его, то на кривой охлаждения практически не наблюдается повышения эманулирующей способности, вызванного кристаллизацией. Подобное поведение объясняется образованием сферолитов различного диаметра и уменьшением границ раздела между кристаллическими структурами.

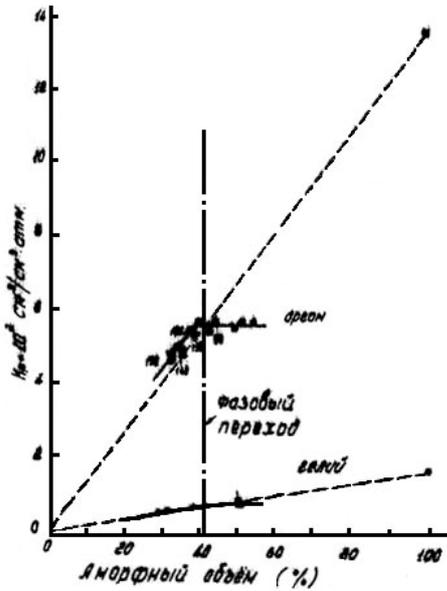


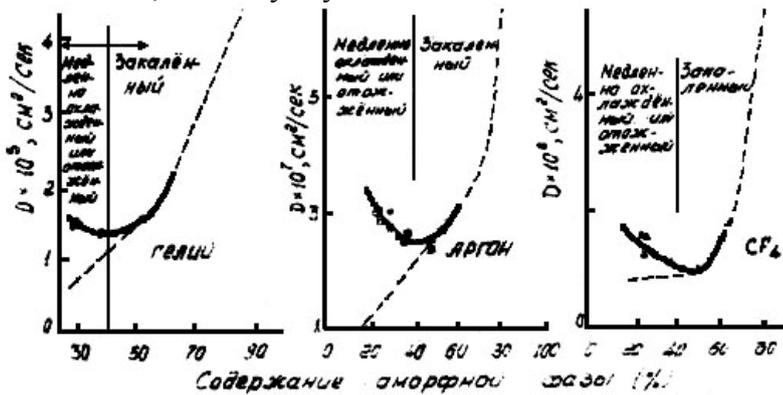
Рис.32 Зависимость констант растворимости (I) и диффузии (II) газов в полипропилене при 40° от содержания аморфной фазы [36]

1.8.4 Переход кристалл-кристалл

На Рис.32(1) представлены данные по растворимости гелия и аргона в ПП в зависимости от содержания аморфной фазы [36]. Если полукристаллический ПП действительно простая двухфазная система, то можно ожидать, что данные попадут на прямую линию между началом координат и точкой для 100% аморфного полимера. Однако, растворимость в закаленных пленках значительно ниже и не зависит от содержания аморфной фазы. Чем больше молекула газа, тем этот эффект сильнее, но для отожженных пленок он исчезает. Резкое падение растворимости после отжига выше 90° напоминает картину фазового перехода.

Данные по растворимости, таким образом, совпадают с наблюдениями многих авторов, которые с помощью различных методов физико-химического анализа получили доказательства существования второй кристаллической фазы в закаленных образцах ПП. Эта фаза состоит из гексагональных кристаллов промежуточной плотности, и переходит при температуре выше 90° в более стабильную моноклинную кристаллическую модификацию.

Быстрое или «умеренное» охлаждение ПП из расплава образует смесь моноклинных и гексагональных кристаллитов, причем соотношение их определяется скоростью охлаждения из расплава. По некоторым, еще не изученным причинам, общая доля кристалличности остается постоянной (59%). Так как обе морфологические формы являются кристаллическими, можно полагать, что обе формы непроницаемы для газа, вследствие чего проницаемость постоянна в медленно охлажденных или отожженных при температуре выше 90° пленках, где могут существовать только моноклинные кристаллы.



Кривые зависимости коэффициентов диффузии He, Ar и CF₄ в ПП в зависимости от содержания аморфной фазы (Рис.32(II)) [36] проходят через минимум и возрастают при отжиге образцов выше 80°. Можно предположить, что при отжиге превращение кристалла сопровождается ассоциацией маленьких гексагональных кристаллитов в большие, но отдельные моноклинные кристаллы. Они предпочтительнее термодинамически и становятся кинетически возможными в результате увеличения термического движения при отжиге пленки. Образующиеся кристаллы обладают большим диффузионным сопротивлением не только потому, что они больше, но так же и потому, что они, вероятно, более анизотричны. Следовательно, константа диффузии для не отожженной пленки уменьшается по мере уменьшения аморфного объема. Возрастание коэффициента диффузии при отжиге объясняют возникновением рядов вакансий в утолщающихся ламелях, как это было обсуждено выше.

1.8.5 Диффузия как релаксационный процесс

Молекулярное движение, включающееся в образование дырок (которые в свою очередь определяют диффузию) позволяет изучать микроброуновское движение, происходящее при температуре стеклования T_c и в областях механической дисперсии (α -области для аморфных полимеров и α' -области для кристаллических полимеров) при низких частотах, которые представляют собой внутримолекулярное вращение вокруг связи полимера вдоль главной цепи.

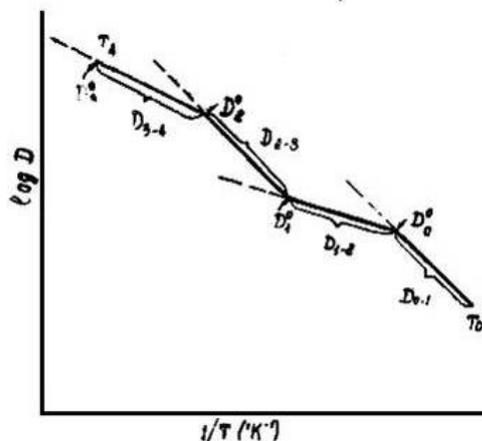


Рис.33 Общий вид температурной зависимости коэффициентов диффузии пенетрантов в полимерах при наличии структурных переходов [77]

В настоящее время диффузия газов с этой точки зрения не изучена, поэтому остановимся на диффузии органических веществ в полимеры (например, в ПЭ и ПММА [77,78]). Температурная зависимость для каждой системы пенетрант-полимер может быть представлена типичной $\lg D-1/T$ кривой, состоящей из нескольких линейных участков (Рис.33).

Как известно, процесс сорбции описывается выражением:

$$\frac{Q}{Q_m} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4l^2}\right) \quad (1.73)$$

где Q_m – количество газа, сорбированное при равновесии.

Если диффузия простых веществ в полимерной структуре контролируется молекулярным движением полимера, участвующим в образовании дырок, каждый коэффициент диффузии должен соответствовать времени релаксации:

$$\tau = \frac{4l^2}{\pi^2 D} \quad (1.74)$$

где l - полутолщина пленки и

$$\frac{Q}{Q_m} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.75)$$

Таким образом, предположив, что фиковская диффузия является также одним из типичных релаксационных процессов, можно ввести время релаксации τ и рассчитать время релаксации τ_D , $(\tau_D)_1^0$ и $(\tau_D)_2^0$, соответствующие коэффициентам диффузии D_1 , D_1^0 и D_2^0 , и затем для каждого установить соответствующую температуру перехода, определяя последнюю как температуру при которой время релаксации сравнимо со временем шкалы наблюдений релаксационных явлений, т.е. $Dt/l^2 > 1$. С этой целью L пленок выбирались такими, чтобы за время 2 часа достигалось значение $Q/Q_m=0.5$ при температуре T_c .

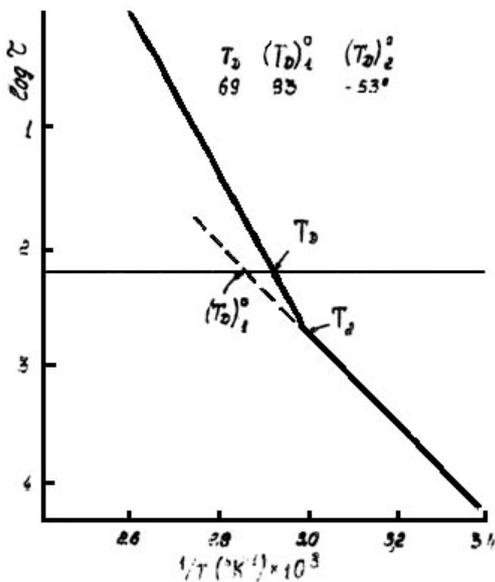


Рис. 34. Температурная зависимость времён релаксации при диффузии н-бутилового спирта в полиэтилене [77]

Температура перехода T_D , соответствующая коэффициенту диффузии D или τ_D может быть получена по уравнению:

$$T_D = \frac{E}{RT} \frac{1}{\ln\left(\frac{\pi^2 t}{4\ell^2 D_0}\right)} \quad (1.76)$$

Приравнивая τ_D ко времени наблюдения и используя значения D_0 и E , полученные из температурной зависимости D , найдем:

$$t = \tau_D = \frac{4\ell^2}{\pi^2 D} = \frac{4\ell^2}{\pi^2 D_0} \exp\left(-\frac{E}{RT_D}\right) \quad (1.77)$$

Аналогично, времена релаксации $(\tau_D)_1^0$ и $(\tau_D)_2^0$ для составного механизма движения можно представить D_1^0 и D_2^0 соответственно.

$$(\tau_D)_1^0 = \frac{4\ell^2}{\pi^2 D_1^0} = \frac{4\ell^2}{\pi^2 D_{01}} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (1.78)$$

$$(\tau_D)_2^0 = \frac{4\ell^2}{\pi^2 D_2^0} = \frac{4\ell^2}{\pi^2 D_{02}} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (1.79)$$

со значениями D_1^0 и D_2^0 , которые могут быть установлены из кривой $\lg D$ от $1/T$.

Можно установить температуры переходов $(T_D)_1^0$ и $(T_D)_2^0$, соответствующие:

$$D_1^0 = D_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad \text{и} \quad D_2^0 = D_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

и температуру $(T_D)_{23}^0$, связанную с D_{23}^0

$$D_{23}^0 = D_{0,23} \exp\left(-\frac{E_{23}}{RT}\right) = D_{02} * D_{03} \exp\left(-\frac{(E_2 - E_3)'}{RT}\right) \quad (1.80)$$

Данные для ПЭ представлены на рис.34 и в **Табл.8**.

Табл. 8. Диффузия Н-бутилового спирта в полиэтилене (77).

А. Времена релаксации τ , соответствующие экспериментальным коэффициентам диффузии D при различных температурах релаксации (переходов) полимеров (T_D) .

Б. Времена релаксации τ_1^0 , τ_2^0 соответствующие коэффициентам диффузии D_1^0 , D_2^0 при различных температурах и температуры релаксации $(\tau_D)_1^0$, $(\tau_D)_2^0$ для различных механизмов релаксации в полимерах.

А				Б						
Тем- пера- тура °C	D, см ² с	τ, мин	T _D	Тем- пер- тур а, °C	D ₀₁ =1,5·10 ⁴ D ₁ ⁰	E ₁ =19,0 τ ₁ ⁰	(T _D) ₁ ⁰	D ₀₂ =77·10 ⁴ D ₂ ⁰	E ₂ =22 τ ₂ ⁰	(T _D) ₂ ⁰
40	6,7·10 ⁻¹⁰	6,21·10 ₃		40	8,28·10 ⁻¹⁰	5,10·10 ³		1,52·10 ⁻¹	2,77·10 ⁻⁵	
50	2,77·10 ⁻⁹	1,53·10 ₃		50	2,05·10 ⁻⁹	2,06·10 ³		5,45·10 ⁻¹	2,78·10 ⁻⁶	
60	9,75·10 ⁻⁹	4,31·10 ₂		60	8,5·10 ²	8,5·10 ²		1,33	3,17·10 ⁻⁶	
65	3,05·10 ⁻⁸	9,38·10 ₂		70	3,64·10 ²	3,64·10 ²		3,41	1,83·10 ⁻⁶	
70	7,01·10 ⁻⁸	6,00·10	69							
75	1,36·10 ⁻⁷	3,10·10		80	1,67·10	1,67·10	83	3,09	4,65·10 ⁻⁷	-53
80	1,93·10 ⁻⁷	2,19·10		90	7,28·10	7,88·10		2,10·10	2,0·10 ⁻⁷	
85	3,92·10 ⁻⁷	1,07·10		100	3,90·10	3,90·10		5,0·10	8,44·10 ⁻⁸	
90	7,0·10 ⁻⁷	5,93								
95	1,07·10 ⁻⁶	3,93								

Можно рассчитать гипотетическую зависимость Q/Q_m от $1/T$, подставляя в уравнение (1.73) D_1 , D_1^0 , D_2^0 и D_{23}^0 . Точка перегиба T_{DF} полученной сигмоидальной кривой близка к температуре стеклования T_c или температуре других переходов за исключением странного поведения ПЭ. В случае ПЭ температуры

переходов находятся при 60-70°, т.е. недалеко от его α' -области, которая связана с молекулярной подвижностью, сопровождающей процесс плавления кристаллитов и далеко от его температуры стеклования (-20°).

Таким образом, накоплен достаточно большой экспериментальный материал по диффузии и растворимости газов в полимерах. К сожалению, большинство данных получено с помощью методик, основанных на контроле газовой фазы. Разделение сложного и многостадийного процесса транспорта невозможно без методов контроля твердой фазы, установления местонахождения и состояния диффундирующей молекулы в полимере. По-видимому, использование радиоактивных изотопов может позволить получить наглядные картины распределения газа в полимере и расширить область применения динамических методов изучения диффузии.

При изучении диффузии газов в частично кристаллических полимерах предприняты многочисленные попытки связать диффузионные параметры с плотностью образца или степенью кристалличности, и во многих случаях действительно наблюдались корреляции. Это позволило логически обобщить результаты, касающиеся влияния кристаллических и аморфных областей на исследуемые свойства, принять определенные гипотезы и в ряде случаев предсказать на их основе поведение ранее не изученных полимеров. Однако, многие гипотезы в настоящее время пересматриваются. В результате, выявилась необходимость привлечения морфологии полимеров, дефектов кристаллитов и структуры аморфных областей для детального анализа их физических свойств. Создание полной теории еще не завершено.