

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1974

Том (A) XVI

№ 11

УДК 541.64:533.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕНОСА
ГАЗА ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

В. П. Будтов, В. П. Воробьев, Б. И. Сажин

Исследовано влияние давления и температуры на проницаемость образцов полиэтилена и фторопласта различной пористости по отношению к гелию, аргону, азоту и тетрахлорметану. Результаты исследования интерпретируются на основе законов Кнудсена, Пуазейля и активированной диффузии. Получено соотношение, описывающее суперпозицию этих законов и позволяющее определять пористость, средний радиус капилляров и их число на единицу площади. Показано, что термообработка пористого образца приводит к уменьшению радиуса и числа капилляров и, как следствие, к уменьшению газопроницаемости. Показано различие температурных зависимостей коэффициентов газопроницаемости при активированной диффузии, капиллярном течении или суперпозиции этих явлений переноса.

Газопроницаемость полимеров обычно интерпретируется как активированная диффузия низкомолекулярных веществ [1]. Однако возможен другой механизм переноса низкомолекулярных веществ в полимерах — капиллярное течение. Капилляры могут образовываться при изготовлении пленок [2], а также при деформации полимеров [3]. При этом изменяется характер проникновения газов [4, 5] и жидкостей [6] через полимеры.

Законы капиллярного течения газов изучали на примере пористых негороднических тел [7]. Эти законы могут быть применены к полимерам. Несмотря на существование теории переноса газов через полимеры за счет активированной диффузии и капиллярного течения одновременно [8], экспериментальный материал по этому вопросу практически отсутствует. В связи с этим нами было проведено исследование проницаемости фторопласта (ФП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭ) по отношению к гелию, азоту, аргону и тетрахлорметану при вариации технологии изготовления образцов, давления газов и температуры опыта.

Перенос газа через пластину может быть описан соотношением

$$J = -K \cdot \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

где J — поток газа через единицу площади за единицу времени, dp/dx — градиент давления, K — коэффициент газопроницаемости.

Величина K определяется суперпозицией механизмов активированной диффузии K_1 и капиллярного течения K_2 [8]

$$K = K_1 + K_2 \quad (2)$$

При активированной диффузии

$$K_1 = D \cdot \sigma, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии газа в полимере, σ — коэффициент растворимости газа в полимере.

Величины D и σ , а следовательно, и K_1 не зависят от давления газа. Температурная зависимость K_1 соответствует уравнению Аррениуса [1].

При капиллярном течении газа величина коэффициента газопроницаемости K_2 зависит от отношения среднего радиуса капилляра \bar{r} к средней длине свободного

пробега молекулы газа λ . Из кинетической теории газов [9] известно, что

$$\lambda = \frac{kT}{4\sqrt{2}\pi c^2 p}, \quad (4)$$

где c – радиус молекулы газа, p – давление газа, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Следовательно, K_2 будет зависеть от давления [7]. В простейших случаях эта задача была решена и получены уравнения для K_2 . При $r \ll \lambda$ (область молекулярного течения по закону Кнудсена [8])

$$K_2^K = \frac{\bar{r}\delta}{6\sqrt{MRT}}, \quad (5)$$

где M – молекулярный вес газа, δ – усредненный параметр пористости, равный доле общей пористости и связанный с наличием сквозных пор в образце.

Величина δ характеризуется отношением объема сквозных пор к объему образца

$$\delta = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{обр}}} = \frac{h_1 \pi r^2 n_1}{Sh}, \quad (6)$$

где h_1 и h – длина капилляра и толщина образца соответственно, n_1 – число капилляров, S – площадь образца. Предполагая, что $h \approx h_1$, число капилляров на единицу площади будет равно

$$n = \frac{n_1}{S} = \frac{\delta}{\pi \bar{r}^2} \quad (7)$$

В режиме молекулярного течения K_2 не зависит от давления. При $\bar{r} \gg \lambda$ (область вязкого течения газа в капилляре по закону Пуазейля) справедливо соотношение

$$K_2^{\Pi} = \frac{\bar{r}^2 \delta p}{16\eta RT}, \quad (8)$$

где η – вязкость газа.

В области перехода от молекулярного течения к вязкому течению следует ожидать монотонного увеличения K с p . Однако на практике наблюдаются более сложные зависимости [7]. В этой области течения газов в капиллярах не получено строгого аналитического решения. Можно получить приближенное соотношение для K в переходной области при следующих предположениях. При течении газа в капилляре по закону Кнудсена молекулы испытывают значительно больше столкновений со стенкой капилляра, чем между собой. Вероятность того, что молекула не испытывает столкновения с другой молекулой на пути x , равна $e^{-x/\lambda}$ [10]. Увеличение давления (уменьшение λ) приводит к возрастанию числа соударений молекул между собой. При этом молекулярный поток газа будет уменьшаться. Следовательно, при изменении давления в широком интервале

$$K_2^K = \frac{\bar{r}\delta}{6\sqrt{MRT}} e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (9)$$

Напротив, вероятность того, что молекула газа претерпит столкновение с другой молекулой на пути x , равна $(1 - e^{-x/\lambda})$. Молекулы, испытывающие столкновения между собой, определяют перенос газа по закону Пуазейля. Таким образом, при изменении давления в широком интервале

$$K_2^{\Pi} = \frac{\bar{r}^2 \delta p}{16\eta RT} (1 - e^{-\frac{x}{\lambda}}) \quad (10)$$

Принимая $x = 2r$ и учитывая соотношения (2), (3), (9) и (10), получаем

$$K = D\sigma + \frac{\bar{r}\delta}{6\sqrt{MRT}} e^{-\frac{2r}{\lambda}} + \frac{\bar{r}^2 \delta p}{16\eta RT} (1 - e^{-\frac{2r}{\lambda}}) \quad (11)$$

Это уравнение отражает зависимость K от p при проникновении газа через полимер.

Экспериментальная часть

Характеристики исследованных образцов ФП и ПЭ приведены в табл. 1. Пористый ФП получали экструзией и каландрированием пасты на основе фторопласта-4Д. Образец пористого полистирина – ПЭ-1 получали по методу, описанному в работе [2], введением NaCl в заготовку образца.

Таблица 1
Характеристика исследованных образцов

Обозначение образца	Способ приготовления	$T, ^\circ\text{C}$	Давление прессования, kG/cm^2	Толщина образца, см	$\delta_0, \%$
ПЭ-1	По работе [2]	—	—	0,26	65
ПЭ-2	Прессование образца ПЭ-1	170	150	0,0084	—
ПЭ-3	Прессование ПЭ без примеси NaCl	170	150	0,0087	—
ФП-1	Прогрев пористого образца ФП	300	—	0,0064	25
ФП-2	Прессование образца ФП	350	100	0,0057	—

После прессования заготовки соль вымывали водой. Образцы ПЭ-2 и ПЭ-3 охлаждали под давлением со скоростью 2,5 град/мин. Образец ФП-2 после прессования закаляли в воде.

Для исследования использовали He, Ar, N₂ и CCl₄. Гелий и аргон имели 0,01%, а азот 0,1% примесей. Все газы перед использованием подвергали осушке. Тетрахлорметан перед использованием очищали от газообразных примесей вакуумированием.

Газопроницаемость образцов полимеров измеряли по методу, принцип которого разработан Дайнесом [11]. Коэффициент газопроницаемости определяли по формуле

$$K = \frac{Qh}{S \Delta t p} \quad (12)$$

где Q – количество газа, прошедшее через образец, моли, h – толщина образца, S – площадь образца, Δt – время, через которое проведено измерение Q , p – давление с одной стороны образца.

Изучение влияния давления газа и температуры на коэффициент газопроницаемости проводили на одном образце. Относительная случайная ошибка измерения K не превышала $\pm 4\%$.

Для образцов ПЭ-1 и ФП-1 была измерена общая пористость δ_0 . В отличие от δ (формула (6)) δ_0 характеризует долю сквозных и закрытых пор в образце. Для определения δ_0 измеряли объем пористого образца V по его площади и толщине. Затем этот образец прессовали, исключая таким образом поры, и вновь определяли его объем $V_{\text{пол}}$. По этим данным находили

$$\delta_0 = \frac{V - V_{\text{пол}}}{V} \cdot 100 \quad (13)$$

Значения δ_0 для образцов ПЭ-1 и ФП-1 представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Полимеры, в которых перенос газов обусловлен только капиллярным течением. Как видно из рис. 1, для высокопористого образца ПЭ-1 в указанном интервале давлений наблюдается линейная зависимость K от p . Такая зависимость отражает режим вязкого течения газа в капиллярах по закону Пуазейля (формула (8)). Одновременно из уравнения (11) следует, что при $p \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$) $K = D\sigma + K_2^*$. Членом $D\sigma$ можно пренебречь, поскольку он значительно меньше K при $p=0$. Этот вывод следует из сравнения данных рис. 2, на котором представлены экспериментальные результаты газопроницаемости ПЭ за счет активированной диффузии, с данными рис. 1. Таким образом, при $p=0$ $K = K_2^*$. Из уравнений (5) и (8) и данных рис. 1 можно рассчитать средний радиус капилляров \bar{r} , пористость δ , число капилляров на единицу площади n .

Как видно из табл. 2, лучшее совпадение расчетных величин наблюдается для Ar и N₂. Результаты расчета пористости образца показывают, что δ не соответствует δ_0 . Такое несоответствие связано с тем, что δ отражает сквозную пористость, а δ_0 общую пористость образца. Таким образом, δ составляет $\sim 30\%$ от δ_0 .

Газопроницаемость образца ФП-1 определяет другой тип течения газов в капиллярах. Как видно из рис. 1, коэффициенты газопроницаемости по отношению к He, Ar, N₂ и CCl₄ в этом случае не зависят от давления в исследованном интервале p . Такое поведение K может соответствовать активированной диффузии или молекулярному течению газов в капиллярах ($\bar{r} \ll \lambda$). Для выяснения механизма течения газов через образец ФП-1 была

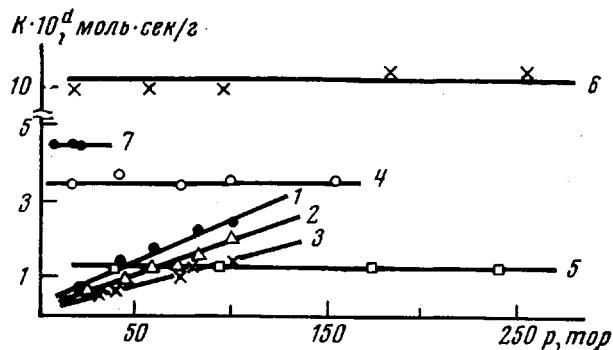


Рис. 1. Зависимость K от p для образцов ПЭ-1 (1–3) и ФП-1 (4–7) по отношению к He (1, 4), N₂ (2, 5); Ar (3, 6) и CCl₄ (7) при $d=9$ (1), 10 (2, 3), 14 (4, 5) и 15 (6, 7)

исследована зависимость K от температуры и молекулярного веса газа. Как видно из рис. 3, а, коэффициент K для He, N₂ и Ar в ФП-1 пропорционален $1/\sqrt{T}$. Одновременно данные рис. 3, б показывают, что K пропорционален $1/\sqrt{M}$. Так как $K \sim 1/\sqrt{TM}$, то можно сделать вывод о том, что газопроницаемость образца ФП-1 определяется капиллярным течением в режиме Кнудсена (уравнение (5)). Уравнение (5) и зависимость K от p позволяют определить только произведение $\bar{r}\delta$. Среднее значение $\bar{r}\delta$, рассчитанное по He, N₂, Ar и CCl₄, равно $6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Величину \bar{r} можно оценить приближенно

Таблица 2

Значения \bar{r} , δ , n для образцов ПЭ-1 и ПЭ-2

Образец	δ			$\bar{r} \cdot 10^5, \text{см}$			$n \cdot 10^{-3}, 1/\text{см}^2$		
	He	Ar	N ₂	He	Ar	N ₂	He	Ar	N ₂
ПЭ-1	0,3	0,14 $3,2 \cdot 10^{-8}$	0,2	200	70	70	22	70 10	109 4
ПЭ-2 *	—	$2,6$	—	3,4	3,8	3,4	—	6	5

* Числитель — расчет по K_2^K и K_2^H ; знаменатель — расчет по значениям a_{\min} (приложение).

следующим образом. Для образца ФП-1 $\delta_0=0,25$ (табл. 1). Приравнивая δ к δ_0 и пользуясь значением $\bar{r}\delta$, найдем минимально допустимый радиус капилляра: $\bar{r} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. На самом деле значение $\bar{r} > 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, поскольку $\delta < \delta_0$. Кроме того, данные рис. 1 свидетельствуют о том, что $\bar{r} \ll \lambda$ при $p \leq 250 \text{ торр}$. На основании этого значения p и уравнения (4) $\bar{r} \ll 10^{-4} \text{ см}$. Поэтому $10^{-4} \gg \bar{r} > 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ или $\bar{r} \approx 10^{-6} \text{ см}$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что при $\bar{r} \approx 10^{-3} \text{ см}$ наблюдается вязкое течение газов по капиллярам, в то время как при $\bar{r} \approx 10^{-6} \text{ см}$ газопроницаемость подчиняется закону Кнудсена.

Полимеры, в которых перенос газов обусловлен активированной диффузией и капиллярным течением. Исходные образцы ФП-1 и ПЭ-1 были подвергнуты термообработке под давлением (табл. 1). Такая обработка должна была привести к уменьшению как числа, так и среднего радиуса капилляров и, следовательно, уменьшить величину K . Действительно, K уменьшился от $10^{-9}-10^{-10}$ до $10^{-18}-10^{-19}$ моль·сек/г (рис. 1 и 4) для ПЭ и от $10^{-14}-10^{-15}$ до $10^{-18}-10^{-19}$ (рис. 1 и 2) для ФП. Как видно из рис. 4, зависимость коэффициента газопроницаемости по отношению к N_2 и Ar для

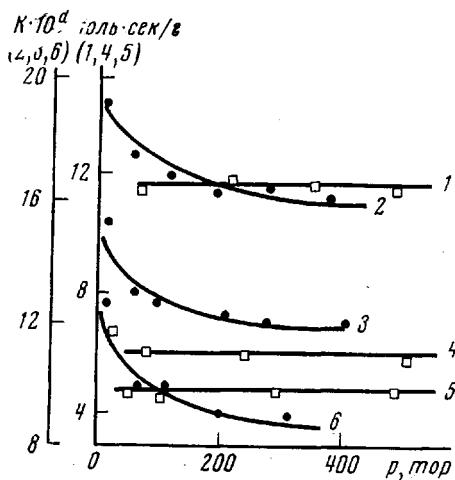


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость K от p для образцов ПЭ-3 (1, 4, 5) и ФП-2 (2, 3, 6) по отношению к Ar (1, 3), He (2, 5) и N_2 (4, 6) при $d=20$ (1, 4); 19 (3, 5, 6) и 18 (2)

Рис. 3. Зависимость K от температуры (а) и молекуларного веса (б) для образца ФП-1 по отношению к He (1), N_2 (2) и Ar (3)

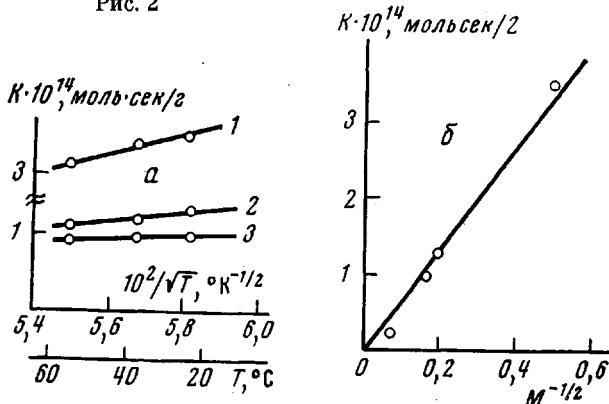


Рис. 3

ПЭ-2 проходит через минимум. Для He наблюдается слабый рост K при $p>250$ тор. Характер зависимости K от p для N_2 и Ar качественно совпадает с уравнением (11).

Было предположено, что перенос газа обусловлен активированной диффузией и течением по капиллярам. Действительно, образец ПЭ-2 был приготовлен прессованием исходного образца ПЭ, в котором могло находиться некоторое остаточное количество соли, не удаленной из образца при обработке водой. Возможно, небольшие кристаллы соли способствовали образованию микропор в образце ПЭ-2 при его прессовании, и по этим порам происходит течение газов. Для подтверждения этого предположения была изучена зависимость K от p газов для образца ПЭ-3, приготовленного из ПЭ без примесей соли (рис. 2, кривые 1, 4, 5). Из рис. 2 видно, что K для образца ПЭ-3 без примеси соли не зависит от давления и, следовательно, перенос газов через этот образец проходит по другому механизму. Необхо-

димо отметить, что коэффициенты K для образцов ПЭ-2 и ПЭ-3 соизмеримы. Это свидетельствует о том, что абсолютная величина K не может служить критерием для определения механизма газопроницаемости. Дополнительным доказательством комплексного механизма течения газов через образец ПЭ-2 является температурная зависимость K гелия, представленная на рис. 5. Для образца ПЭ-3 K подчиняется уравнению Аррениуса, что свидетельствует об активированной диффузии гелия (энергия активации



Рис. 4. Зависимость K от p для образца ПЭ-2 по отношению к N_2 (1), Ar (2) и He (3), при $d=19$

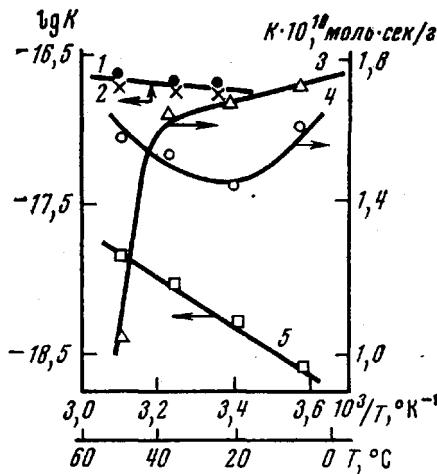


Рис. 5. Зависимость K по отношению к He от температуры для образцов ФП-2 (1, 2), ПЭ-2 (3, 4) и ПЭ-3 (5) при $p=16$ (1), 230 (2), 470 (3), 45 (4) и 490 тор (5)

$E_k=8 \text{ ккал/моль}$), тогда как для образца ПЭ-2 этот закон несправедлив. Вместе с тем K для ПЭ-2 не является пропорциональным $1/\sqrt{T}$ или $1/T$, как этого требует теория (формулы (5) и (8)), ни при малых (кривая 4), ни при больших (кривая 3) давлениях. Возможной причиной такой зависимости K от T для ПЭ-2 может быть суперпозиция температурных зависимостей активированной диффузии и капиллярного течения газов.

По данным рис. 4, для N_2 и Ar можно рассчитать \bar{r} , δ , n образца ПЭ-2 (см. приложение). Средний радиус капилляров рассчитывается двумя способами: по экстраполяционным значениям \bar{K} при $p=0$ или $p=760 \text{ тор}$ и по положению минимума зависимости. Результаты такого расчета (табл. 2) свидетельствуют о том, что уравнение (11) удовлетворительно описывает экспериментальные данные для N_2 и Ar . Сравнение результатов расчета \bar{r} , δ и n для ПЭ-1 и ПЭ-2 показывает, что термообработка ПЭ-1 привела к уменьшению δ в 10^7 раз, а \bar{r} в 10^2 раз.

Образец ФП-1 также был подвергнут нагреванию под давлением (табл. 1). Как и в случае ПЭ-1, это привело к снижению K (рис. 1 и 2). Однако в отличие от ПЭ-2 коэффициент K газов для ФП-2 монотонно уменьшается в исследованном интервале давлений. Температурная зависимость K гелия при давлениях 16 и 230 тор подчиняется уравнению Аррениуса. Вместе с этим энергия активации процесса проникновения гелия мала — $E_k=0,9 \text{ ккал/моль}$. Поэтому был сделан вывод о том, что уменьшение K связано с капиллярным течением. Как показано в приложении, общий спад K при переходе через минимум может достигать 40%. В данном случае в исследованном интервале давлений спад K составляет $\sim 30\%$. Очевидно, минимум зависимости находится за пределами исследованных значений p (600 тор). Точный расчет \bar{r} , δ и n затруднен в этом случае. Однако оценка по α_{\min} дает значение $\bar{r} \leq 10^{-5} \text{ см}$.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что газопроницаемость полимеров в значительной степени может определяться не только активированной диффузией газов, но и течением их по капиллярам.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Уравнение (11) может быть приведено к виду

$$K = D\sigma + ar\delta [e^{-\gamma\alpha} + ba(1 - e^{-\gamma\alpha})], \quad (14)$$

$$\text{где } a = \frac{1}{6\sqrt{MRT}}; \quad b = \frac{500}{\eta} \sqrt{\frac{M}{RT}}; \quad r_p = \frac{4,7 \cdot 10^4 c^2}{kT}.$$

Таблица 3
Значения констант уравнения (14), β и a_{\min} для He, N₂ и Ar
при 20°

Газ	$c, \text{ \AA}$	$\frac{a \cdot 10^7}{\text{моль}\cdot\text{сек}} \frac{\text{моль}\cdot\text{сек}}{\text{с}\cdot\text{см}}$	$b, 1/\text{см}\cdot\text{тор}$	$\gamma, 1/\text{см}\cdot\text{тор}$	$a_{\min} \cdot 10^3, \text{ см}\cdot\text{тор}$	β
He	0,98	5,3	32	110	8,5	0,56
Ar	1,46	1,7	90	250	3,8	0,6
N ₂	1,59	2,0	96	290	3,4	0,58

В табл. 3 приведены значения констант уравнения (14) для He, N₂ и Ar. Минимум зависимости K от p находится из условия $\partial K / \partial a = 0$.

Решая это уравнение, находим

$$e^{-\gamma\alpha} = \frac{b}{\gamma(1 - ba_{\min}) + b} \quad (15)$$

Рассмотрев два случая ($ba \ll 1$ и $\gamma\alpha < 1$), находим, что

$$\frac{1}{\gamma + 2b} < a_{\min} < \frac{2,3}{\gamma} \lg \left(\frac{\gamma + b}{b} \right) \quad (16)$$

Из a_{\min} , средние значения которого представлены в табл. 3, можно определить r капилляров.

Для любого газа при a_{\min} величина K равна

$$K_{\min} = D\sigma + \beta ar\delta = D\sigma + \beta K_2^{\infty} \quad (17)$$

Из уравнения (17) и табл. 3 следует, что глубина минимума не превышает 40% K_2^{∞} .

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, под ред. Д. Фокса, М. М. Лейбса, А. Вайсбергера, «Мир», 1968, стр. 229.
2. Л. И. Покровский, Ю. Н. Поляков, И. В. Шамов, Пласт. массы, 1963, № 7, 64.
3. А. Я. Гольдман, М. А. Мартынов, П. А. Ильченко, Механика полимеров, 1972, 519.
4. D. F. Bradley, R. W. Baker, Polymer, 11, 284, 1971.
5. В. П. Будтов, В. П. Воробьев, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., B15, 565, 1973.
6. В. Н. Манин, А. Н. Громов, Докл. АН СССР, 206, 414, 1972.
7. R. M. Barrer, Appl. Mat. Res., 2, 129, 1963.
8. H. L. Frisch, J. Phys. Chem., 60, 1177, 1956.
9. С. А. Фриш, А. В. Тиморева, Курс общей физики, Гостехиздат, 1949, стр. 235.
10. К. Ф. Герцфельд, Кинетическая теория материи, ОНТИ, 1935, стр. 55.
11. H. A. Daynes, Proc. Roy. Soc., A97, 286, 1920.