

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:541(17+291):533.15

## ДИФФУЗИЯ АЗОТА И ГЕЛИЯ В ПОЛИСТИРОЛЕ

*В. А. Точин, Д. Н. Сапожников*

Изучена температурная зависимость скорости десорбции азота и гелия из наполненных газом пленок полистирола в интервале 100—410° К. Закономерности десорбции для азота и гелия существенно различны. Диффузия азота описывается в интервале 190—380° К законом Аррениуса с параметрами  $D_0=21 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $E=5,3 \text{ ккал/моль}$ . При температуре выше 380° К отчетливо регистрируется изменение диффузионных параметров, связанное с процессом стеклования. Закономерности десорбции гелия слабо зависят от толщины пленки в интервале 45—320  $\mu\text{м}$ . Это объясняено проникновением газа через дефекты, размеры которых сравнимы с размерами атомов гелия.

Исследование диффузионных процессов в полимерных веществах имеет большое значение как для выяснения строения полимеров, так и для практического применения полимерных материалов. Основные закономерности диффузии газов хорошо известны для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии [1, 2]. Значительно меньше данных опубликовано для стеклообразного состояния. Это связано с трудностями, возникающими при исследовании стеклообразных полимеров обычно применяемыми методами, которые основаны на регистрации газа, проникающего из одной камеры в другую через полимерную мембрану.

В настоящей работе описан иной способ исследования диффузионных процессов, основанный на том, что коэффициенты диффузии  $D$  резко уменьшаются с понижением температуры. Поэтому, если понизить температуру наполненного газом образца полимера, то за время вакуумирования камеры с образцом количество газа, растворенного в полимере, уменьшится незначительно. Регистрируя затем скорость выделения газа из образца при разных температурах, можно измерить диффузионные константы полимера.

### Экспериментальная часть

Эксперименты проведены на установке, блок-схема которой изображена на рис. 1. Образец полимера 1 укрепляли в вакуумной камере 2 на внешней поверхности металлического цилиндра. На внутренней поверхности закреплены термопара и нагревательное устройство. Внешний цилиндр верхней, съемной части камеры изготовлен из тонкой нержавеющей стали и предназначен для теплоизоляции внутреннего цилиндра.

После закрепления образца и сборки камеры производили вакуумирование ее через кран 3 и вакуумный тракт системы регистрации 4 с помощью диффузионного насоса 5. Предварительное разрежение создается форвакуумным насосом через вакуумный тракт системы напуска газов 6. Температуру образца поддерживали при откачке достаточно высокой для быстрого удаления растворенных газов и паров.

После вакуумирования образца производили заполнение вакуумной камеры гелием или азотом при давлениях 100—700 тор. Образец выдерживали в атмосфере газа при заданной температуре до установления равновесия, а затем охлаждали. Скорость охлаждения регулировали с помощью струи газообразного азота, проходящей через полость вакуумной камеры. Для быстрого охлаждения полость камеры

заполняли жидким азотом. Предельно низкая температура, которая достигалась при этом, зависит от давления газа и изменялась от 125 до 85° К. По достижении этой температуры производили вакуумирование камеры, после чего температура образца опускалась до 77° К.

В результате проведения описанных операций в вакуумированной камере находился наполненный газом образец полимера при 77° К. Количество газа, остающееся на стенках камеры, было, как показали расчеты и прямые измерения, мало по сравнению с количеством газа, остающимся в образце. Дальнейшие операции сводятся к регистрации скорости выделения газа, производившейся в дифференциальном режиме. Для этого перед началом разогрева в вакуумный тракт включали

трубопровод с известной проводимостью. В процессе измерений давление в камере менялось в интервале  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  тор, т. е. в области молекулярного течения, а постоянная времени не превышала двух секунд. В этих условиях давление в вакуумной камере пропорционально скорости выделения газа из образца.

Давление измеряли с помощью лампы ЛМ-2, установленной в блоке регистрации в непосредственной близости от вакуумной камеры. Ток лампы регистрировали вакууметром ВИТ-1А 7 и записывали на ленте потенциометра ЭПП-09 8. Датчиком температуры служила термопара «меди-константан», измеряющая температуру металлического цилиндра, на котором укреплен образец. При использованных толщинах полимерной пленки и скорости нагревания 10 град/мин средняя температура образца отличается от измеряемой температуры менее чем на 2°. В опытах по определению коэффициента диффузии температуру поддерживали и измеряли с точностью 0,5°.

В качестве объекта исследований использовали промышленный полистирол (ПС) марки Д, который очищали двукратным переосаждением метиловым спиртом из раствора в бензоле и сушили в вакууме. Исходную пленку (толщиной 40–50 мкм) получали из раствора в хлористом метилене с последующей сушкой в вакууме при  $T \leq 140^\circ$ . Образцы готовили из этой пленки прессованием при давлении 150 кГ/см<sup>2</sup> и температуре 140°, а затем отжигали в вакууме при 140°. В работе приведены данные для четырех пленок (ПС), характеристики которых указаны в таблице.

Характеристики пленок ПС

Пленка, №	Толщина, мкм	Площадь, см <sup>2</sup>	Вес, мг
1	45±4	13	62
2	106±6	5,7	64
3	200±8	7	147
4	320±10	12	403

### Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 2, начальные участки (до 230° К) для кривых газовыделения трех облученных образцов ПС практически совпадают. Затем скорость выделения газа возрастает и проходит через максимум, положение которого зависит от толщины пленки. Кроме того, при температуре 385° К наблюдается резкое возрастание скорости выделения азота, что приводит к появлению острого пика на кривой 3 и ступеньки на кривой 2.

Совпадение низкотемпературных участков кривых указывает на то, что начальное распределение газа по толщине образца близко к равномерному и, следовательно, при низких температурах выделение газа происходит преимущественно из поверхностных слоев. Для подтверждения этого были сняты кривые газовыделения при заведомо синусоидальном распределении газа по толщине. В этих опытах наполненную азотом пленку откачивали при некоторой температуре до тех пор, пока количество газа в пленке не уменьшалось в несколько раз, охлаждали ее до 77° К, а затем снимали кривую газовыделения. Полученные таким способом кривые для пленок 1 и 2 (рис. 2, кривые 1' и 2') существенно отличаются по форме от кривых 1 и 2 в области низких температур и практически совпадают при высоких температурах, когда распределение газа в обоих случаях близко к синусоидальному. Отметим, что изменение формы кривых газовыделения по мере уменьшения начального количества газа в пленке происходит лишь до тех пор, пока количество газа не уменьшится примерно

в три раза. При дальнейшем уменьшении наблюдается падение интенсивности газовыделения при неизменной форме кривых.

При установившемся синусоидальном распределении, т. е. тогда когда количество газа в образце уменьшается более чем в три раза, зависимость

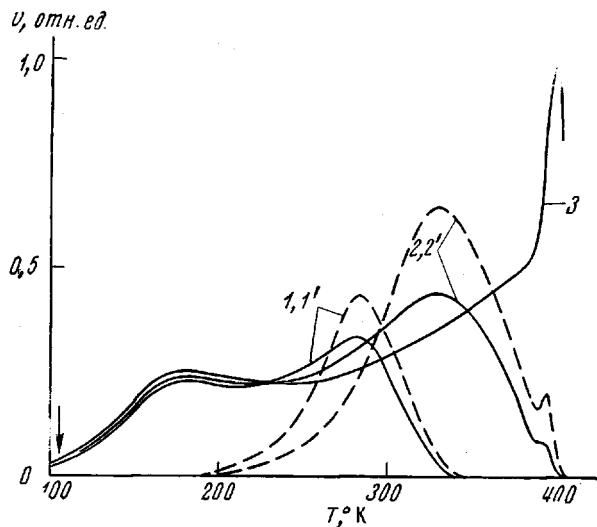


Рис. 2. Зависимости скорости выделения азота с единицы поверхности от температуры. Образцы насыщены при  $340^{\circ}\text{K}$  и давлении  $500 \text{ torr}$ ; скорость нагревания  $10 \text{ град}/\text{мин}$ . Здесь и на рис. 4, 5 цифры у кривых — номера пленок; стрелкой отмечена температура, при которой начиналась откачка. Кривые  $1'$  и  $2'$  получены при предварительной откачке пленок при чувствительности, увеличенной в пять раз

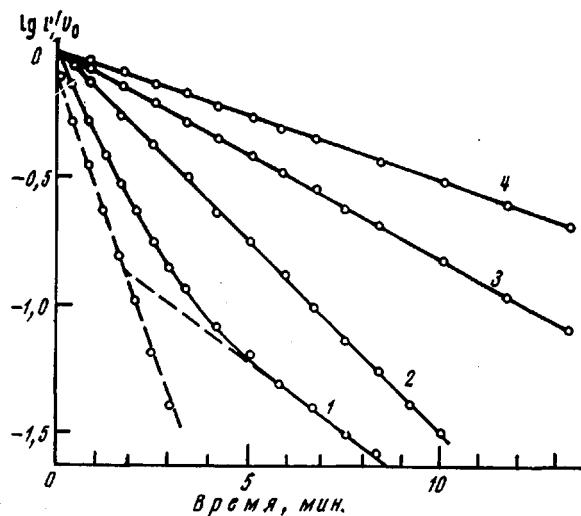


Рис. 3. Зависимость скорости выделения азота от времени для пленки 3 при  $399$  (1);  $385$  (2);  $372$  (3) и  $350^{\circ}\text{K}$  (4)

скорости газовыделения от времени при постоянной температуре имеет экспоненциальный характер (рис. 3). Исключение составляет область температур выше  $385^{\circ}\text{K}$ , где на кривых газовыделения наблюдается резкое возрастание скорости выделения азота. В интервале  $385$ — $405^{\circ}\text{K}$  кривые спада не описываются простым экспоненциальным законом. Однако они

аппроксимируются двумя экспонентами (рис. 3), причем относительный вклад медленной компоненты уменьшается с ростом температуры.

Наблюдаемые закономерности десорбции азота из ПС объясняются в предположении диффузии из пленки заданной толщины с коэффициентом диффузии, изменяющимся по закону:  $D=D_0 e^{-(E/kT)}$  в широком температурном интервале. В этом случае решение уравнения диффузии для пленки толщины  $l$ , нагреваемой с постоянной скоростью  $\beta$  от температуры  $T_0$ , при

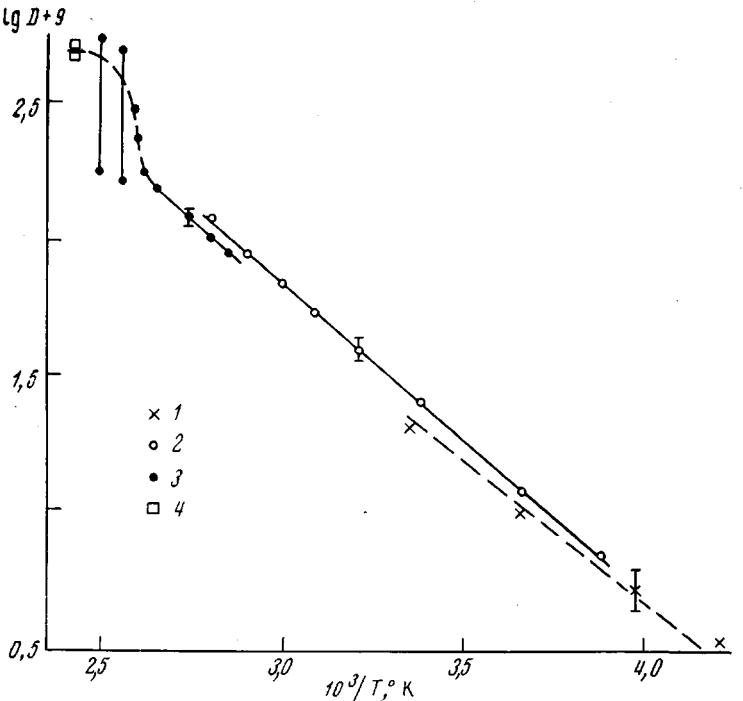


Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии азота от температуры

начальном синусоидальном распределении газа  $c=c_0 \sin \frac{\pi x}{l}$  и граничных условиях  $c=0$  при  $x=0$  и  $x=l$  имеет вид

$$v = \frac{2\pi c_0}{l} D_0 e^{-\frac{E}{RT}} \exp \left( -\frac{\pi^2 D_0}{l^2 \beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \right), \quad (1)$$

где  $v$  — скорость выделения газа с единицы поверхности пленки.

Формула (1) описывает кривую, проходящую через максимум, температура которого  $T_{\max}$  определяется из уравнения

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{\pi^2}{l^2 \beta} D_0 e^{-\frac{E}{RT_{\max}}} \quad (2)$$

Зная положение максимумов для пленок разной толщины, можно по формуле (2) рассчитать параметры  $D_0$  и  $E$ . Так, расчет для пленок 1 и 2 дает  $D_0=24 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $E=5,5 \text{ ккал/моль}$ .

Использование этих значений при расчете формы кривых газовыделения по формуле (1) показало, что эта формула хорошо описывает экспериментальные кривые до  $380^\circ \text{К}$ . Совпадение экспериментальных кривых с теоретическими обосновывает предположение о том, что диффузия азота

в ПС описывается законом Аррениуса в интервале 190–380° К. Нижняя граница этого интервала определяется начальными участками кривых газовыделения для пленки 1. Выше 380° К наблюдаются отклонения от закона Аррениуса.

Дополнительным подтверждением рассматриваемого предположения является определение коэффициентов диффузии из опытов по изменению скорости выделения азота при постоянной температуре (рис. 3). В этом случае решение уравнения диффузии для синусоидального распределения газа по толщине дает экспоненциальный спад скорости выделения с постоянной времени  $\tau = l^2/\pi^2 D$ . Экспериментальные данные хорошо описываются экспоненциальной зависимостью. Указанные на рис. 4 ошибки связаны с неравномерностью толщины пленок и значительно превышают по величине все остальные. Как видно из рисунка, зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается ниже 380° законом Аррениуса с параметрами  $E=5,3 \pm 0,3$  ккал/моль;  $D_0=(21 \pm 3) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек.

Пользуясь этими значениями, можно оценить толщину слоя полимера, из которого удаляется азот во время вакуумирования камеры. Допуская что  $E$  и  $D_0$  не изменяются при понижении температуры до 77° К, получаем  $D \approx 2 \cdot 10^{-21}$  см<sup>2</sup>/сек. При времени вакуумирования 10–15 мин. толщина слоя пленки, из которого удаляется заметное количество азота, не превышает нескольких ангстрем. Таким образом, начальные участки кривых газовыделения должны определяться десорбцией азота из поверхностных слоев пленки, что и наблюдается на опыте.

Отклонения от закона Аррениуса наблюдаются в том интервале температур, где происходит расстеклование непластифицированных образцов ПС [3]. Изменение диффузионных констант при переходе температуры стеклования связано с изменением молекулярной подвижности, что неоднократно отмечалось в литературе [4, 5]. Интересно отметить, что в интервале 385–405° К зависимость скорости выделения азота от времени не описывается экспоненциальной зависимостью. Это можно объяснить тем, что в области стеклования закономерности выделения газа определяются изменением диффузионных параметров по мере протекания релаксационного процесса. Обратим внимание на то, что изменение параметров диффузии в процессе стеклования отчетливо регистрируется на кривых газовыделения (рис. 2). Это дает возможность использовать рассматриваемый метод для регистрации структурных переходов в полимерах.

Закономерности десорбции гелия существенно отличаются от закономерностей выделения азота. Кривые выделения гелия представляют собой широкие пики со слабо выраженным максимумом в области низких температур. Причем различие в положении максимумов для пленок разной толщины очень незначительно. На рис. 5 показаны кривые десорбции гелия из пленок 1 и 4. Кривые для пленок 2 и 3 практически совпадают с кривой пленки 4. В отличие от десорбции азота кривые выделения гелия совмещаются при пересчете скорости газовыделения на единицу объема образца.

Оценка энергии активации диффузии гелия по формуле (2) дает значение  $E > 13$  ккал/моль, что значительно превышает энергию активации диффузии азота. Это противоречит надежно установленному факту понижения энергии активации с уменьшением размера диффундирующей мо-

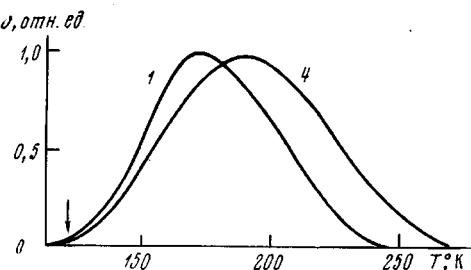


Рис. 5. Зависимость скорости выделения гелия из единицы объема от температуры. Образцы насыщены при 300° К и давлении 600 тор; скорость нагревания 10 град/мин

лекулы [1, 2]. Противоречие устраняется, если допустить, что диффузия гелия в отличие от азота определяется в основном проникновением газа по микротрещинам или микропорам, размеры которых сравнимы с размерами атомов гелия. Такое предположение согласуется с литературными данными о наличии в стеклообразном ПС развитой системы трещин и пор [6, 7], в том числе и с размерами в несколько ангстрем [8, 9]. В рамках такой модели форма и интенсивность кривых газовыделения, рассчитанных на единицу объема образца, не должны зависеть от толщины пленки до тех пор, пока толщина образца превышает максимальное расстояние между дефектами, по которым возможно проникновение данного газа. Как видно из рис. 5, экспериментальные данные для диффузии гелия согласуются с этой моделью. В таком случае форма кривой газовыделения отражает распределение дефектов по расстояниям. Однако для расчета этого распределения необходимо знать значение коэффициентов диффузии гелия. Приведенные экспериментальные данные позволяют лишь оценить максимальное расстояние между дефектами, по которым возможно проникновение гелия. Действительно, так как отличия в форме кривых 1 и 4 на рис. 5 невелики, то можно заключить, что максимальное расстояние между дефектами лишь незначительно превышает толщину пленки 1, т. е. составляет 50–70 мкм.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
2. С. А. Рейтлингер, Успехи химии, **20**, 213, 1951.
3. Р. Ф. Бойер, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 305.
4. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, **24**, 797, 1954.
5. Д. Нигольд, Диссертация, 1969.
6. R. P. Kamboor, J. Polymer Sci., **4**, A-2, 17, 349, 1966.
7. А. А. Аскадский, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 139.
8. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, **120**, 570, 1958.
9. А. А. Тагер, М. В. Цилипокина, Высокомолек. соед., **3**, 1860, 1961.