

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1977

УДК 541.64:539.217.5

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИАРИЛАТА

*Рейтлингер С. А., Цилипотовина М. В., Тагер А. А.*

Изучена проницаемость  $P$  пленок полиарилата (ПА) различной пористости по отношению к гелию, аргону, азоту иарам метанола. Определены коэффициенты  $D$  и  $\sigma$ . Показано, что пленки ПА, полученные поливом из растворов, характеризуются пористой структурой с замкнутыми порами. Основанием для такого заключения служит наличие значительной пористости, независимость  $P$  от избыточного давления и  $1/M$  ( $M$  — молекулярная масса диффундирующего газа). Установлено, что перенос газа через пленки ПА осуществляется за счет активированной диффузии с энергией активации 4–6 ккал/моль, значения которой не зависят от пористости. Высказаны соображения о механизме проницаемости газов и паров через пленки стеклообразных полимеров с замкнутой пористостью.

Газопроницаемость сплошных пленок полимеров в высокоэластическом состоянии принято рассматривать как протекающую по механизму активированной диффузии [1–2]. В случае переноса газов и паров через полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, механизм переноса может усложняться. Наличие различного рода пористости в стеклообразных полимерах, которая часто возникает в процессе их синтеза и переработки [3–5], в ряде случаев позволяет рассматривать процессы переноса как основанные на молекулярном или вязкостном потоках [6] или же смешанном механизме, являющемся сочетанием фазового и диффузионного переносов [7–11].

В связи с этим представляло интерес изучить газо- и паропроницаемость пленок полимера с закономерно изменяющимися параметрами их пористой структуры, сформированными из растворов.

Для исследования были получены пленки полиарилата Ф-2 (ПА) (полизфир на основе фенолфталеина и дихлоргидрида терефталевой кислоты с молекулярной массой 8·10<sup>4</sup>) из его 3%-ного раствора в хлороформе или смеси хлороформа с метанолом при различных режимах сушки (табл. 1). Толщина пленок  $l$  составляла (50–65)=3 мкм.

Параметры пористой структуры пленок оценивали методом плотностей [12, 13] и по сорбции паров метанола, в котором данный полиарилат не набухает [14, 15]. Сорбцию изучали с помощью спиральных весов Мак-Бена с чувствительностью 0,8–1,5 м.м./мг [15]. На основании изотерм сорбции рассчитывали суммарный объем пор  $W_0$  и удельную поверхность  $S_{уд}$ .

«Каждущуюся» плотность  $\rho_k$  определяли по весу и объему пленки. Последний оценивали на основании геометрических размеров образца пленки прямоугольной формы, которые измеряли с помощью оптиметра и катетометра КМ-8. «Истинную» плотность  $\rho_i$  определяли пикнометрическим методом, используя в качестве пикнометрической жидкости метанол. По уравнению (1) рассчитывали величину максимального объема пор [13]

$$W_0^{\max} = 1/\rho_k - 1/\rho_i \quad (1)$$

Проницаемость пленок  $P$  по отношению к гелию, азоту и аргону в интервале температур 20–80° определяли с помощью хроматографа ХЛМ-72 по ранее описанной методике [16].

Таблица 1

## Способы получения пленок и параметры их пористой структуры

Образец, №	Получение пленки	Способ удаления растворителя	$l$ , мкм	$S_{уд.}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$W_0$ (по $\text{CH}_3\text{OH}$ ), $\text{см}^3/\text{г}$	$W_0^{\max}$ , $\text{см}^3/\text{г}$
1	Из 3%-ного раствора в $\text{CHCl}_3$ ; время испарения $\tau=16$ час.	Трехкратно промыта $\text{CH}_3\text{OH}$ , а затем $n$ -пентаном	54	—	0,08	0,08
2	То же	Промыта трехкратно метанолом	56	—	0,10	0,12
3	»	Промыта трехкратно $\text{CCl}_4$ , затем $\text{CH}_3\text{OH}$ и пятикратно $n$ -пентаном	50	102	0,11	0,14
4	Из 3%-ного раствора в $\text{CHCl}_3$ , $\tau=16$ час.; 5 час. набухала в парах $\text{CHCl}_3$ (степень набухания $\alpha=60\%$ )	Трехкратно промыта $\text{CH}_3\text{OH}$ , затем $n$ -пентаном	65	128	0,12	0,17
5	Из 3%-ного раствора в смешанном растворителе (хлороформ — $\text{CH}_3\text{OH}=9:1$ ); $\tau=16$ час.	Трехкратно промыта $\text{CH}_3\text{OH}$	55	—	0,13	0,18
6	Из 3%-ного раствора в $\text{CHCl}_3$ ; $\tau=22$ часа	Трехкратно промыта метанолом	50	187	0,14	0,21

Зависимость проницаемости пленок от давления изучали на приборе с вакуумированной камерой [17]. В измерительной камере поддерживали давление  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  тор, в газовой камере 80–760 тор. Точность определения коэффициента проницаемости составляла  $\pm 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3\text{см}/\text{см}^2\text{сек}\cdot\text{ат}$ .

Коэффициенты диффузии  $D$  и сорбции о  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$  определяли на вакуумном приборе с манометрическим замером давления в измерительной камере ячейки [17]. По кривым давление – время определяли «время отставания»  $\theta$  с последующим расчетом по уравнениям

$$D=l^2/6\theta; \quad \sigma=P/D \quad (2)$$

Данный метод позволяет определять динамический коэффициент сорбции (растворимости), как количество газа непосредственно участвующее в переносе через матрицу полимера в отличие от метода прямой сорбции, при котором определяется максимальное количество газа, сорбированного в полимерной матрице и адсорбированного на внутренней поверхности полимера. Во всех случаях использовали осущенные газы  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{N}_2$  высокой чистоты из баллонов.

Коэффициенты сорбции и диффузии паров метанола определяли, используя интервальный вариант статического сорбционного метода [18]. Величину  $\sigma$  рассчитывали по уравнению

$$\sigma = \frac{x}{m} \cdot \frac{\rho_n}{\rho_c} \cdot \frac{760}{p} \text{ см}^3/\text{см}^3\text{ат}, \quad (3)$$

где  $x$  – равновесное количество вещества, г;  $m$  – навеска сорбента;  $\rho_n$  и  $\rho_c$  – плотности пленок и метанола соответственно,  $p$  – равновесное давление пара.

Расчет  $D$  производили графически по уравнению [18]

$$M/M_\infty = \frac{4}{l} \left( \frac{D\tau}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $M$  – количество сорбированного вещества к моменту времени  $\tau$ ,  $M_\infty$  – равновесное количество сорбированного вещества. По уравнению  $P=\sigma \cdot D$  рассчитывали  $P$ , применяя абсолютированный и очищенный метanol.

**Исследование характера пористости пленок полиарилата.** Из табл. 1 следует, что параметры пористой структуры пленок  $W_0$  и  $S_{уд.}$  зависят от режима сушки и достигают значений, превышающих на два порядка соответствующие параметры пленок кристаллических ПЭ или ПТФЭ и на порядок – пленки стироффлекса [19]. При этом значение  $W_0$ , определенное по сорбции паров метанола, либо равно  $W_0^{\max}$ , т. е. объему пор, доступных

для молекул любых размеров, либо незначительно меньше. Это свидетельствует о том, что изученные пленки не содержат макропор и все доступны для проникновения в них молекул метанола [13].

Для более детального изучения характера пористости была использована пленка, имеющая  $W_{\text{max}} = 0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ . Из рис. 1 следует, что поток газа с ростом парциального давления возрастает линейно, и коэффициент проницаемости  $P$  не зависит от избыточного давления. Лишь в случае Не наблюдается небольшое повышение  $P$  с увеличением давления, отмеченное ранее [6]. Это позволяет считать, что исследованные пленки не содержат

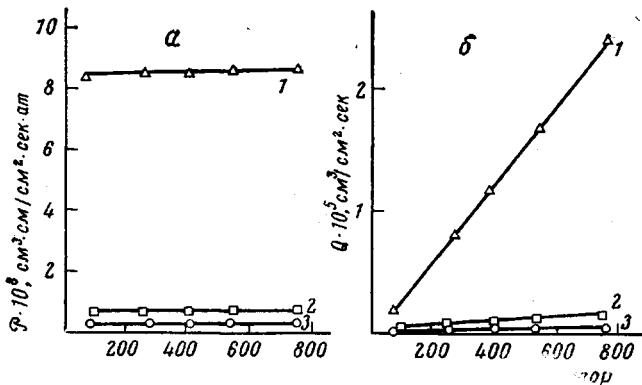


Рис. 1. Зависимость  $P$  от избыточного давления (а) и потока газа  $Q$  от парциального давления (б) для Не (1), Аг (2) и N<sub>2</sub> (3)

достаточно крупных открытых, сквозных пор (капилляров), обусловливающих возможность переноса газа путем вязкостного потока по Пуазейлю.

Перенос газа через сквозные поры меньшего размера (диаметр капилляра меньше свободного пробега частицы при данной температуре) характеризуется наличием молекулярного потока по Кнудсену, который находится в обратной зависимости от корня квадратного из молекулярной или атомной массы диффундирующего газа. Из табл. 2 следует, однако, что корреляции между  $P$  и  $1/\sqrt{M}$  не наблюдается, что указывает на отсутствие в пленках и меньших по размеру открытых пор.

Таблица 2

Соотношение между атомной массой, диаметром атома и коэффициентом проницаемости (образец 5)

Газ	Атомная или молекулярная масса	$1/\sqrt{M}$	Диаметр частиц, Å	$P \cdot 10^8, \text{ см}^3 \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{ат} (20^\circ)$
Гелий	4	0,50	2,2	9,80
Азот	28	0,49	3,7	0,40
Аргон	39	0,46	3,6	0,60

Таким образом, анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что при формировании пленок ПА из растворов образуются отдельные замкнутые поры и возникает вопрос об их роли в механизме переноса газов и паров. С целью выяснения этого вопроса изучена зависимость  $P$  от температуры и максимального объема пор.

**Температурная зависимость проницаемости.** Из рис. 2, а следует, что зависимость  $P$  от обратной температуры подчиняется уравнению типа Аррениуса.

Энергии активации процесса проницаемости  $E_p$ , вычисленные по тангенсу угла наклона прямых  $\lg P = f(1/T)$  с точностью 0,5 ккал/моль, достигают сравнительно высоких значений. Так, для Не энергия активации равна 4,8 ккал/моль, для аргона — 6,4 ккал/моль. По мере увеличения размера молекул диффундирующего вещества  $P$  уменьшается, а значение  $E_p$  возрастает, причем последнее не зависит от пористости пленок (рис. 2, б).

**Зависимость проницаемости от максимального объема пор.** Из рис. 3 следует, что проницаемость газов и особенно паров  $\text{CH}_3\text{OH}$  возрастает с увеличением  $W_0^{\max}$ . При этом коэффициенты сорбции  $\sigma$  газов очень малы

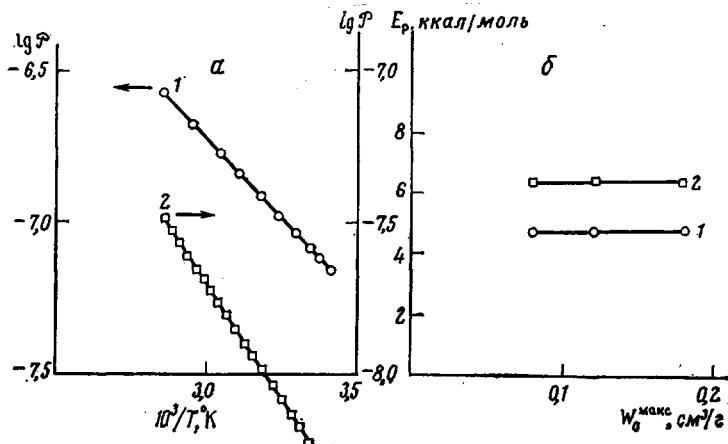


Рис. 2. Температурная зависимость проницаемости пленки ПА (образец 5) (а) и зависимость  $E_p$  от  $W_0^{\max}$  (б) для Не (1) и Ar (2)

(табл. 3) и не зависят от пористости, а  $\sigma$  метанола на один — два порядка выше и возрастает с увеличением  $W_0^{\max}$ . Полученные значения  $D$  и  $\sigma$  для газов близки к результатам определения этих величин для других стеклообразных полимеров [20]. Следовательно, проницаемость газов определяется величиной  $D$ , которая возрастает с увеличением пористости (табл. 3). Для паров метанола корреляции между  $D$  и  $W_0^{\max}$  нами не обнаружено. В этом случае основную роль играет величина  $\sigma$ .

Механизм проницаемости газов и паров через полимерные пленки, обладающие замкнутой пористостью. Если поры замкнутые и не сообщаются друг с другом, они не могут служить каналами, по которым переносятся газы или пары. Такой перенос в стеклообразном полимере осуществляется путем диффузии молекул по «матрице» полимера или по «стенкам» пор, которые пронизаны множеством микрокапилляров диаметром порядка  $10^{-8}$  см. Неплотная упаковка макромолекул в «стенках» пор может быть следствием релаксационных процессов «стеклообразования», при котором

Таблица 3  
Значения  $\sigma$  и  $D$  газов и паров метанола для пленок ПА с различной пористостью

$W_0^{\max}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$\sigma$ , $\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{ат}$			$D \cdot 10^6$			$D \cdot 10^6$		
				$\text{см}^2/\text{сек}$					
	Не	Ar	$\text{CH}_3\text{OH}$	Не	Ar	$\text{CH}_3\text{OH}$	Не	Ar	$\text{CH}_3\text{OH}$
0,08	0,01	0,04	0,5	8,5	0,12	0,06			
0,12	0,01	0,04	0,9	8,9	0,14	0,4			
0,18	0,01	0,04	1,50	9,5	0,15	0,4			
0,21	—	—	1,75	—	—	0,08			

объем полимера всегда больше его равновесного объема [21]. Однако обнаружение достаточно больших  $E_p$  свидетельствует о том, что процесс переноса требует затраты энергии на образование «дырок», т. е. флюктуационных объемов. Следовательно, проницаемость газов и паров через пленки с замкнутой пористостью носит характер активированной диффузии, о чем свидетельствует температурная зависимость  $P$  и большие величины  $E_p$ . Это согласуется с результатами работы [22], в которой показано, что переход от пленок с замкнутыми порами к пленкам с частично сквозными порами сопровождается резким снижением энергии активации (с 6,4 да

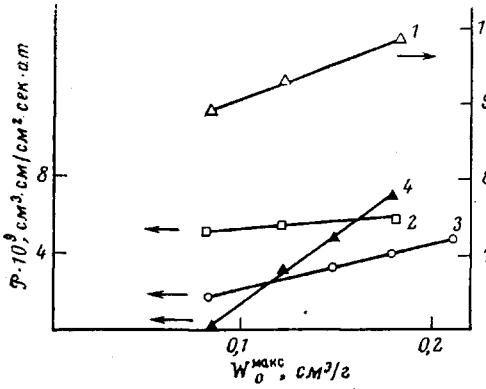


Рис. 3. Зависимость  $P$  от  $W_0^{\text{макс}}$  для He (1), Ar (2), N<sub>2</sub> (3) и CH<sub>3</sub>OH (4)

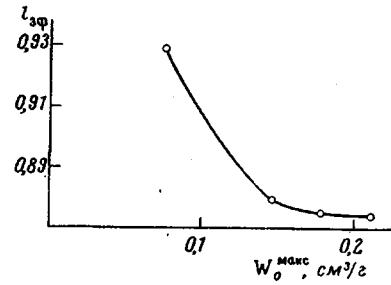


Рис. 4. Зависимость эффективной толщины пленки ПА  $l_{\text{эфф}}$  от  $W_0^{\text{макс}}$

0,7 ккал/моль). Энергия активации тем меньше, чем меньше размер диффундирующих молекул. Этим объясняется, что перенос гелия в стеклообразных полимерах характеризуется относительно высокими значениями  $P$  и  $D$ , малой величиной  $\sigma$  и пониженной энергией активации.

Встречающиеся на пути диффундирующих молекул поры, несомненно, облегчают их движение, оказывая влияние на скорость проникновения газов и паров через пленки. При этом диффузия газов через поры не требует энергии активации для образования «дырок», которые уже имеются в материале. Поэтому энергия активации проницаемости  $E_p$  не зависит от размера пор. В случае паров происходит их капиллярная конденсация в порах, что отражается в значительно больших по сравнению с газами величинах  $\sigma$ .

Таким образом, замкнутые поры оказывают влияние на перенос газа или пара. Они являются своеобразными резервуарами или «ловушками» для хранения проникающих в них газов и паров [9, 23, 24]. Их роль по существу сводится к уменьшению эффективной толщины пленки, которое происходит в тем большей степени, чем больше пористость полимера. Это наглядно представлено на рис. 4, где приведена зависимость эффективной толщины  $l_{\text{эфф}}$  пленки полиарилата от  $W_0^{\text{макс}}$ .

Нам представляется, что описанный механизм проницаемости является достаточно общим для всех полимерных пленок, сформованных из растворов. Если при этом не применяются какие-либо специальные приемы, способствующие образованию открытых пор [6], то пористость должна иметь замкнутый характер.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
1 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Роджерс, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 229.
2. А. А. Гагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 487.

3. А. А. Тагер, М. В. Цилипогтина, А. Б. Пашков, Э. Б. Маковская, Е. И. Люстгартен, М. А. Печенина, Высокомолек. соед., А10, 1065, 1968.
  4. М. В. Цилипогтина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., А12, 1082, 1970.
  5. М. В. Цилипогтина, А. А. Тагер, В. А. Нечаева, А. В. Васильев, Л. М. Быкова, С. М. Булыгина, В. А. Васнецов, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., А14, 2053, 1972.
  6. В. П. Будгов, В. П. Воробьев, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., Б15, 565, 1973; А16, 2586, 1974.
  7. D. K. Paul, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1811, 1969.
  8. J. H. Petropoulos, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1797, 1970.
  9. W. R. Vieth, K. Y. Sladek, J. Colloid. Sci., 20, 1014, 1965.
  10. W. R. Vieth, J. A. Eilenberg, J. Appl. Polymer Sci., 16, 945, 1972.
  11. H. L. Frisch, J. Phys. Chem., 60, 1177, 1956.
  12. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Госхимиздат, 1932, стр. 281.
  13. А. А. Тагер, А. А. Аскадский, М. В. Цилипогтина, Высокомолек. соед., А17, 1346, 1975.
  14. А. А. Тагер, М. В. Цилипогтина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 120, 570, 1958.
  15. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга, Изд-во МГУ, 1973.
  16. В. В. Капанин, О. Б. Леманник, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., А16, 911, 1974.
  17. С. А. Рейтлингер, Газопроницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
  18. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., 8, 2006, 1966.
  19. А. А. Тагер, М. В. Цилипогтина, Д. М. Романова, Высокомолек. соед., 3, 1857, 1961.
  20. V. Stannett, Diffusion in Polymer, Ed. J. Crank, G. S. Park, 1968, p. 41.
  21. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
  22. W. M. Lee, J. Cell. Plast., 9, 125, 1973.
  23. A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 13, 1963.
  24. W. R. Vieth, C. S. Frangoulis, J. A. Rionda, J. Colloid. Sci., 22, 454, 1966.
-