

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXV

1983

№ 6

УДК 541.64:539.217

АСИММЕТРИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК

*Махмутов Ф. А., Назаров В. Г., Белляков В. Е.,
Манин В. Н.*

Массоперенос жидкостей, паров и газов через многослойные полимерные пленки — весьма важная характеристика, определяющая возможность их использования в качестве упаковки, емкостей для хранения и транспортировки различных веществ, защитных материалов.

Общий подход к изучению массопереноса через многослойные пленки в стационарном режиме рассмотрен в работе [1]. Если проницаемость каждого слоя не зависит от концентрации проникающего вещества и отсутствует сопротивление межфазных граничных слоев, то эффективный коэффициент проницаемости P пенетранта через многослойную пленку может быть рассчитан через сумму сопротивлений слоев

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{d} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{P_i}, \quad (1)$$

где d — общая толщина многослойной пленки; P_i — коэффициент проницаемости пенетранта в i -том слое толщиной d_i .

В этом случае проницаемость многослойной пленки не зависит от порядка расположения слоев. Однако если массоперенос сопровождается межмолекулярным взаимодействием пенетранта с полимерной матрицей, которое может приводить к пластификации, набуханию, кристаллизации, рекристаллизации и т. п., параметры массопереноса через полимерные слои, составляющие многослойную пленку, зависят от концентрации пенетранта (или в более общем случае от химического потенциала). При этом эффективный коэффициент проницаемости не может быть рассчитан через сумму сопротивлений слоев без учета характеристик концентрационных зависимостей проницаемости каждого слоя и зависит от расположения многослойной пленки относительно градиента концентрации пенетранта. Это явление, получившее название «асимметрия проницаемости», необходимо принимать во внимание при оптимизации барьерных свойств многослойных пленок, а также можно использовать в мембранных клапанах с преимущественно односторонней проницаемостью.

Цель работы — определение условий достижения высоких величин асимметрии проницаемости многослойных полимерных пленок.

В работе использовали как промышленные полимерные пленки, так и пленки, приготовленные в лабораторных условиях поливом из раствора. Многослойные пленки получали складыванием монофленок друг с другом без использования адгезивов, а также отливкой одной из них из раствора на поверхность другой. При этом проницаемости многослойных пленок в зависимости от способа их получения различались не более чем на 10—15 %. Проницаемость определяли хроматографическим методом с применением диффузионной ячейки при 298 К по методике работы [2]

с той разницей, что входная поверхность пленки постоянно омывалась парами ис-следуемого вещества в потоке инертного газа — гелия. Потоки с изменяемым от 0 до 1 относительным давлением пара создавали пропусканием гелия через термоста-тируемый при различных температурах спиральный пленочный испаритель, анало-гичный описанному в работе [3]. Метанол и *n*-гептан использовали как поляр-ный, склонный к образованию водородных связей, и не полярный пенетранты соотвественно.

Количественно асимметрию проницаемости многослойной пленки удобно харак-теризовать величиной фактора асимметрии f , равного отношению эффективных коэф-фициентов проницаемости для прямого и обратного направлений, причем направле-ние переноса выбирается прямым или обратным так, чтобы всегда было $f \geq 1$.

Существующие представления по-разному объясняют природу асим-метрии проницаемости полимерных пленок для ряда конкретных случаев [1, 4, 5]. Необходимым условием проявления асимметрии проницаемо-сти многослойной пленки является, очевидно, асимметрия химического состава или структуры относительно ее середины.

Нами предложена модель для объяснения и прогнозирования величины асимметрии проницаемости многослойных полимерных пленок, осно-ванная на проведении анализа концентрационных зависимостей проницае-мости отдельных слоев.

Условимся называть активным слоем такую полимерную пленку, про-ницаемость которой существенно зависит от концентрации проникающего вещества (рис. 1, активный перенос), в отличие от пассивного слоя, пред-ставляющего собой полимерную пленку, проницаемость которой незначи-тельно изменяется в зависимости от концентрации вещества (рис. 1, пассивный перенос). Если двухслойная пленка, состоящая из активного *A* и пассивного *B* слоев по отношению к данному пенетранту, расположена к нему активным слоем (вариант *AB*), то проницаемость активного слоя будет на достаточно высоком уровне. Если же активный слой будет экра-нирован от пенетранта пассивным слоем (вариант *BA*), то сопротивление последнего массопереносу снизит концентрацию пенетранта на входе в активный слой на некоторую величину Δc до c' , и его проницаемость будет существенно меньше. Следовательно, и общее сопротивление двух-слойной пленки окажется для варианта *BA* большим: сопротивление пас-сивного слоя практически одинаково в обоих случаях (рис. 1).

Таким образом, эффективный коэффициент проницаемости оказывает-ся выше, если такая двухслойная пленка обращена к пенетранту активным слоем, так как в противоположном случае экранирующий пассивный слой сдвигает «рабочую точку» на зависимости $P_A(c)$ для активного слоя в об-ласть малых проницаемостей. Очевидно, что чем больше отношение коэф-фициентов проницаемости пенетранта для активного слоя в областях высокой и низкой концентрации пенетранта $\gamma = P_A(c \rightarrow c_{\text{вход}}) / P_A(c \rightarrow 0)$, тем большую асимметрию проницаемости можно получить для двухслойной пленки, включающей такой слой.

Вклад сопротивления пассивного слоя в общее сопротивление двух-слойной пленки должен быть возможно меньшим, чтобы массоперенос в целом сохранял активный характер, но достаточным для смещения концентрации на входе и соответственно проницаемости активного слоя в область малых величин, т. е. существует оптимальное значение относи-тельного сопротивления пассивного слоя $\lambda = (d_B / P_B(c \rightarrow 0)) / (d_A / P_A(c \rightarrow 0))$. И, наконец, это смещение произойдет при достаточно малом сопротивле-нии пассивного слоя, т. е. весьма небольшом Δc , если достаточно велик параметр $\beta = (\partial P_A(c) / \partial c)_{c \rightarrow c_{\text{вход}}}$.

Для нахождения полимерных пленок с возможно более активным пере-носом по отношению к *n*-гептану и метанолу на основании выбранных па-раметров γ и β определены концентрационные зависимости проницае-мости гомополимеров различной химической природы и сополимеров систем винилхлорид (ВХ) — винилацетат (ВА), этилен — ВА с различным соотношением мономерных звеньев, а также образцов ПВС и гидратцел-

Рис. 1. Зависимости коэффициента проницаемости пенетранта для активного *A* и пассивного *B* слоев от концентрации пенетранта

Рис. 2. Зависимости коэффициента проницаемости метанола (*a*) и *n*-гептана (*b*) для пленок из сополимеров этилена с ВА от относительного давления их паров (толщина пленок 60 мкм): 1 — ПВА, 2—6 — сополимеры, содержащие 70 (2), 32,5 (3), 21 (4), 15,6 (5) и 11% ВА (6)

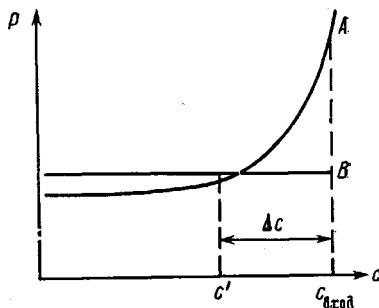


Рис. 1

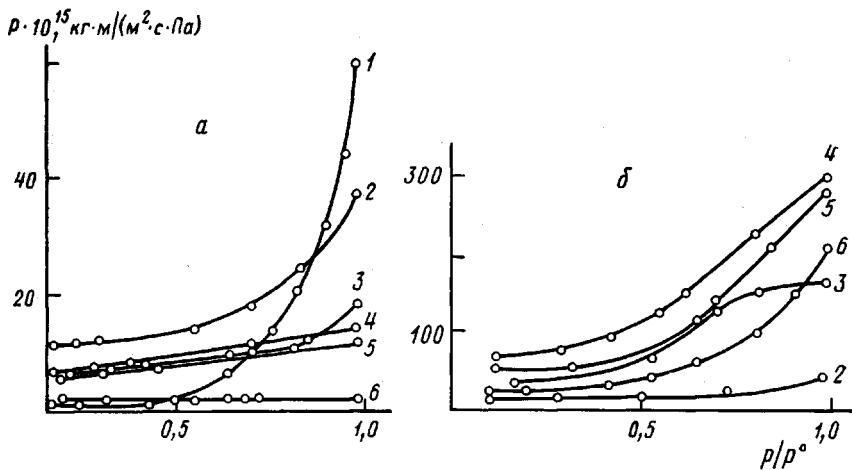


Рис. 2

люлозы разной степени цианэтилирования и ацетилирования. Из представленных в качестве примеров на рис. 2 зависимостей для сополимеров этилена с ВА, имеющих различный вид (от линейной до экспоненциальной), видно, что один и тот же полимер может характеризоваться активным переносом *n*-гептана и пассивным переносом метанола. В целом активность слоя (параметры γ и β) пропорциональна термодинамическому сродству полимера и пенетранта, в качестве критерия которого удобно использовать многомерные параметры растворимости [6], для *n*-гептана и метанола — соответственно параметры растворимости по дисперсионным взаимодействиям и по водородным связям. Полимеры с наиболее активным переносом метанола и *n*-гептана приведены в таблице. Кроме того, активным переносом метанола (в меньшей степени) характеризуются ПВС, ди- и триацетат целлюлозы, а *n*-гептана — ПП, ПИБ, ПЭ и его сополимеры с большим содержанием этилена.

Полученные экспериментальные результаты были взяты за основу для конструирования двухслойных пленок с преимущественно односторонним переносом метанола и *n*-гептана. Как отмечалось выше, для достижения больших величин фактора асимметрии f необходим выбор пассивного слоя с оптимальными барьерными характеристиками. В качестве полимеров с пассивным переносом метанола использовали пленки разной толщины из сополимера, содержащего 89% этилена и 11% ВА, $P_B = 2 \cdot 10^{-15}$ кг·м/(м²·с·Па), а для *n*-гептана — ПВХ, $P_B = 7 \cdot 10^{-15}$ кг·м/(м²·с·Па), причем коэффициенты проницаемости практически постоянны при изменении относительного давления пара от 0 до 1.

Представленные на рис. 3 зависимости фактора асимметрии проницаемости для метанола и *n*-гептана через некоторые составленные по такому

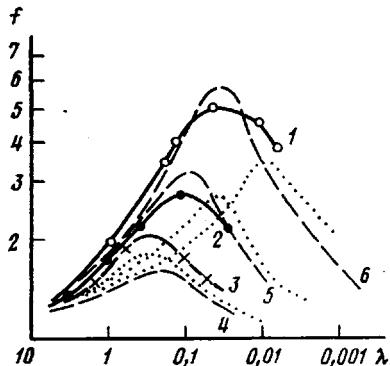


Рис. 3

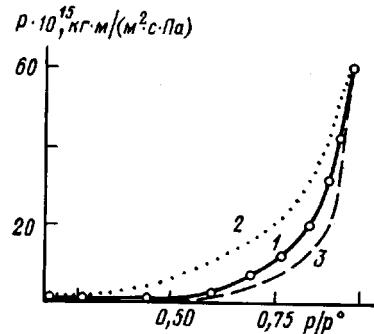


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости фактора асимметрии проницаемости двухслойных пленок по метанолу (1, 2) и *n*-гептану (3) от величины λ : 1 – гидратцеллюлоза – сополимер, содержащий 89% этилена и 11% ВА; 2 – ПВА – сополимер, содержащий 89% этилена и 11% ВА; 3 – сополимер, содержащий 89% этилена и 11% ВА – ПВХ. Пунктирными (экспоненциальные функции) и штриховыми (обратноквадратичные функции) линиями показаны номограммы из работы [7] для $\gamma=10$ (4), 100 (5) и 1000 (6)

Рис. 4. Зависимости коэффициента проницаемости метанола для пленки из ПВА от относительного давления его паров (толщина пленки 60 мкм): 1 – экспериментальная; 2, 3 – теоретические – экспоненциальная (2) и обратноквадратичная (3)

принципу двухслойные пленки от величины λ свидетельствуют о правомерности предложенной модели и находятся в хорошем соответствии с изложенными представлениями. Так, величина f оказалась пропорциональной параметрам γ и β активного слоя, использованного в двухслойных пленках. Во всех случаях на зависимостях обнаружен максимум, определяемый соотношением толщин активного и пассивного слоев.

Характер концентрационной зависимости проницаемости активного слоя использовали для анализа и сравнения измеренных экспериментально величин f с рассчитанными теоретически [7]. Так, коэффициент проницаемости *n*-гептана для сополимера, содержащего 89% этилена и 11% ВА, экспоненциально зависит от концентрации (рис. 2, б, кривая 6), а аналогичная зависимость (рис. 4, кривая 1) для ПВА (как и для гидратцеллюлозы) в широком диапазоне парциальных давлений паров метанола является промежуточной между экспоненциальной (кривая 2) и обратноквадратичной (кривая 3) функциями. В соответствии с этим экспериментальная зависимость фактора асимметрии проницаемости для *n*-гептана через двухслойную пленку, состоящую из сополимера, содержащего 89% этиле-

Полимеры с активным переносом метанола и *n*-гептана

Пенетрант	Активный слой	Параметр растворимости полимера, $(\text{кал}/\text{см}^3)^{0.5}$	Параметры активного слоя	
			γ	$\beta \cdot 10^{15}, \text{кг}\cdot\text{м}/(\text{м}^2\cdot\text{с}\cdot\text{Па})$
Метанол ($\delta_h^* = 9,0$)	Гидратцеллюлоза	$\delta_h = 8,4$	820	150
	ПВА	$\delta_h = 7,1$	92	270
	Сополимер, содержащий 15% ВХ и 85% ВА	$\delta_h = 7,0$	100	250
<i>n</i> -Гептан ($\delta_d^{**} = 7,4$)	Сополимер, содержащий 89% этилена и 11% ВА	$\delta_d = 9,2$	10	120
	Поли-4-метилпентен-1	$\delta_d = 8,5$	7	160

* δ_h – параметр растворимости по водородным связям.

** δ_d – параметр растворимости по дисперсионным взаимодействиям.

на и 11% ВА и ПВХ, от величины λ удовлетворительно описывается nomogrammой для экспоненциальной функции $P_A(c)$ с $\gamma_{\text{эксп}}=10$ (рис. 3, кривая 3), тогда как подобные зависимости для метанола при проникании через двухслойные пленки, включающие гидратцеллюзозу ($\gamma_{\text{эксп}}=820$) и ПВА ($\gamma_{\text{эксп}}=92$), являются промежуточными между nomogrammами для обратноквадратичной и экспоненциальной функций (рис. 3, кривые 1 и 2).

Таким образом, применение предложенной модели позволило получить значительные величины факторов асимметрии проницаемости: 5,0 для метанола и 1,9 для *n*-гептана (рис. 3), что существенно выше достигнутых ранее.

Достижение максимального фактора асимметрии проницаемости возможно за счет варьирования параметра λ , зависящего от характеристик активного и пассивного слоев. В реальных условиях для получения высоких величин асимметрии проницаемости толщина экранирующего пассивного слоя должна быть много меньше 1 мкм. В связи с этим в настоящее время проводится работа над созданием односторонне поверхности-модифицированных полимерных пленок [8] с тонким барьерным поверхностным слоем. Полученные на основе вышеизложенных принципов композиции высокопроницаемых диффузионных мембран удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к мембранным клапанам с преимущественно односторонней проницаемостью в пневматических газовых механизмах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.
2. Манин В. Н., Назаров В. Г., Григорьев В. П. Заводск. лаб., 1979, т. 45, № 12, с. 1129.
3. Пинкава Я. Лабораторная техника. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 376.
4. Волгин В. Д. Теор. основы хим. технологий, 1975, № 9, с. 790.
5. Lee Cheng H. Separ. Sci., 1974, v. 9, № 6, p. 479.
6. Hansen C. M. J. Paint Technol., 1967, v. 39, № 505, p. 104.
7. Petropoulos J. H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 1, p. 35.
8. Манин В. Н., Назаров В. Г., Гуков А. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 141.

Поступила в редакцию
19.I.1982

УДК 541.64:539.2:532.77

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ РАСТВОРА ПОЛИ- γ -БЕНЗИН-L-ГЛЮТАМАТА В ДИХЛОУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Шепелевский А. А., Гинзбург Б. М., Овсянникова Л. А.,
Власов Г. П., Френкель С. Я.

Концентрированные растворы поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) во многих растворителях являются лиотропными холестерическими жидкими кристаллами [1–5]. При постоянной температуре они со временем проходят различные стадии структурирования, характеризуемые текстурой и соответствующей картиной малоугловой дифракции поляризованного света (МДПС). Зависимость шага холестерической спирали P от температуры T в таких растворах изучали в спирализующих (способствующих спиральной конформации молекул ПБГ) [4] и в деспирализующих рас-