

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

Лукашов А. В., Шпрингер Ю., Фан Тун Ли

В настоящей работе приведены результаты исследования проницаемости, диффузии и растворимости различных газов, полученные в практически аморфных образцах полибутилентерефталата (ПБТФ). Интервал использованных температур охватывает переходную область от стеклообразного состояния полимера в высокоэластическое (288—338 К).

Образцы ПБТФ толщиной $17 \cdot 10^{-5}$ м изготавливали из коммерческого материала «Valox 310» с $M_n = 20\,000$ методом горячего прессования при 523 К. Для получения аморфных образцов использовали быстрое охлаждение пленок после прессования в смеси льда с поваренной солью. Степень кристалличности образцов определяли методом ДТА и по измерению плотности. Приготовленные нами пленки имели плотность $1,283 \cdot 10^3$ кг/м³, т. е. их степень кристалличности ~1% [1]. Температура стеклования ПБТФ, определенная на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler» TA-2000 составила 316 К.

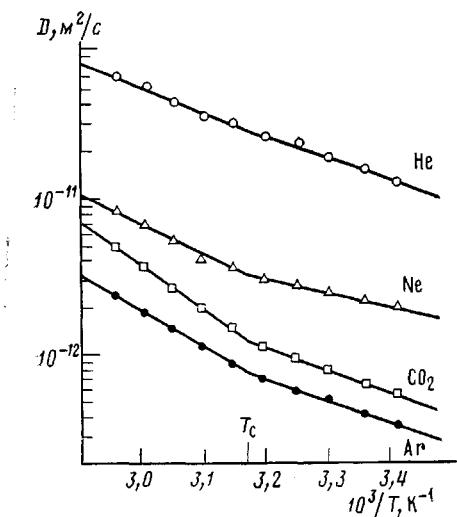


Рис. 1

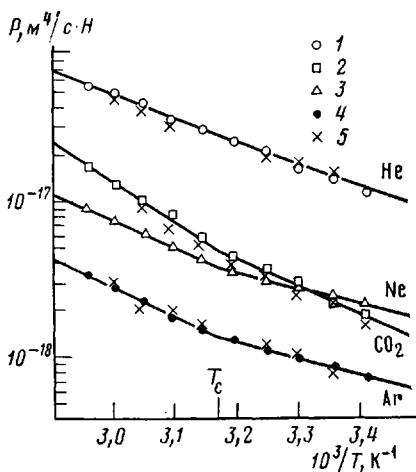


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии различных газов в ПБТФ

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов проницаемости различных газов в ПБТФ. 1—4 — манометрические измерения, 5 — волюметрические измерения

В эксперименте применялись газы Не, Ne, Ar и CO₂ с чистотой 99,9%.

Для определения коэффициента газопроницаемости P применяли волюметрический [2, 3, 5] и манометрический [4, 5] методы. Манометрический метод позволяет рассчитать также коэффициент диффузии D .

Коэффициент растворимости газов S рассчитывали на основе коэффициентов газопроницаемости P и диффузии D .

Температурные зависимости коэффициентов диффузии и газопроницаемости представлены на рис. 1 и 2. В исследованных интервалах температур численные значения величин P и D описываются уравнениями

$D = D_0 \exp(-E_a/RT)$, $P = P_0 \exp(-E_p/RT)$, где D_0 и P_0 — предэкспоненциальные множители, а E_a и E_p — соответственно энергия активации диффузии и проницаемости [6].

Имеющиеся в литературе данные по измерению газопроницаемости вблизи температуры стеклования свидетельствуют о том, что различные полимеры ведут себя в этой области неодинаково. Исследование проницаемости различных газов через полиэтилметакрилат [10], температура стекло-

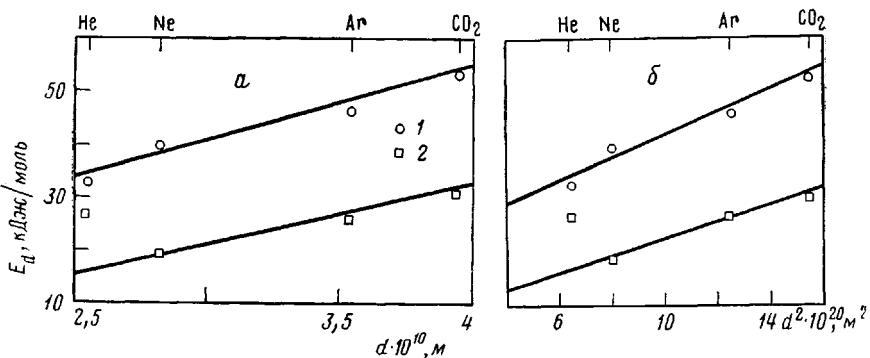


Рис. 3. Зависимость энергии активации диффузии от диаметра (а) и квадрата диаметра (б) молекул газов. 1 — $T > T_c$; 2 — $T < T_c$

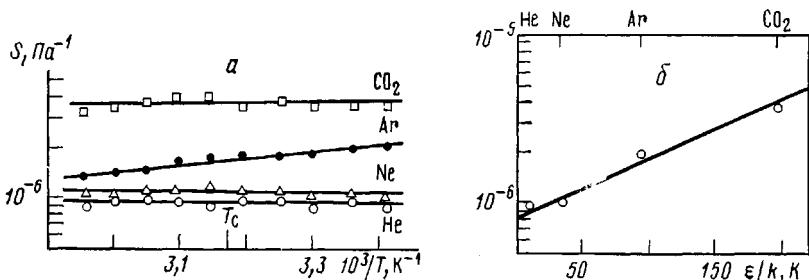


Рис. 4. Зависимость коэффициента растворимости различных газов в ПБТФ от температуры (а) и от силовой постоянной ϵ/k при 296 К (б)

вания которого 338 К, не показало влияния процесса стеклования на газопроницаемость. С другой стороны, этот эффект отчетливо проявлялся при прохождении CO₂ через сополимеры винилхлорида с винилацетатом [11], при проницаемости паров некоторых органических жидкостей через образцы ПС [12], а также при прохождении молекул аргона и криптона через пленки непластифицированного ПВХ [8]. Изменение газопроницаемости при температурах стеклования наблюдалось также у частично-кристаллического ПЭТФ [13]. Наряду с размерами диффундирующих молекул важным фактором, влияющим на проницаемость газов, является изменение свободного объема при T_c . Кьюминс и Ротеман [11] полагают, что при стекловании число полостей не изменяется, но при $T > T_c$ их размеры увеличиваются за счет усиления колебательного и вращательного движений сегментов. Если размеры газовых молекул малы по сравнению с разме-

рами полостей в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, наблюдать изменение газопроницаемости при T_c затруднительно, так как вероятность встретить газовой молекулой достаточно большую полость как выше, так и ниже T_c одинакова. Для газовых молекул, размеры которых соизмеримы с размерами полостей, эта вероятность меньше при температурах ниже T_c .

Из активационной теории диффузии следует, что E_d увеличивается с ростом диаметра газовых молекул. Согласно модели Мирса [9], энергия активации диффузии пропорциональна квадрату диаметра молекул газа. По теории Брандта [14], энергия активации состоит из внутримолекулярной энергии, которая пропорциональна диаметру d газовых молекул, и из межмолекулярной энергии, связанной с подвижностью основной цепи полимера или ее сегментов и пропорциональной d^2 .

На рис. 3 приведены зависимости энергии активации диффузии газов через ПБТФ от диаметра и квадрата диаметра молекул газов. Необходимо отметить, что значения E_d для гелия не лежат на прямых при $T < T_c$, поскольку, как отмечено выше, диаметр его молекул мал по сравнению с размерами полостей в стеклообразном состоянии.

Энергии активации диффузии ПЭТФ, приведенные в работе [13] для Ar и CO₂, составляют 48 и 52 кДж/моль соответственно. Полученные нами значения ПБТФ для этих газов имели более низкие значения (26 и 31 кДж/моль), т. е. цепи ПБТФ благодаря наличию четырех CH₂-групп более гибкие. Это следует также из того, что температура стеклования ПЭТФ выше (340 K).

Из сравнения наклонов прямых, выражающих температурные зависимости коэффициентов диффузии и газопроницаемости исследованных газов (рис. 1 и 2), следует, что различие между значениями коэффициентов газопроницаемости Ne и Ar, особенно в области низких температур, меньше, чем различия между значениями их коэффициентов диффузии. Кроме того, наклон прямых для аргона меньше, т. е. P зависит от температуры существенно меньше, чем D . Еще большее различие в температурных зависимостях D и P наблюдается для углекислого газа. Ниже T_c значения этих коэффициентов даже больше, чем для Ne. Различие в значениях P и D гелия и неона остается постоянным почти во всем исследованном интервале температур. Причиной наблюдаемых различий температурных зависимостей коэффициентов газопроницаемости и диффузии Ar и CO₂ по сравнению с Ne является неодинаковая растворимость этих газов в полимерах.

На рис. 4, *a* представлены температурные зависимости коэффициентов растворимости газов S . Значения S для He и Ne в ПБТФ малы по величине, практически одинаковы и не зависят от температуры. Величина коэффициента растворимости аргона в ПБТФ больше этих величин для He и Ne и зависит от температуры. Наибольший коэффициент растворимости из рассмотренных газов имеет углекислый газ. Это объясняется тем, что CO₂, несмотря на больший диаметр молекул, имеет одинаковые или большие значения коэффициентов газопроницаемости по сравнению, например, с Ne. Изучение растворимости газов в аморфных полимерах дает возможность связать коэффициент S с силовой постоянной Леннарда — Джонса [15] и другими параметрами [5]. Проведенные исследования в ПБТФ показали, что для этого полимера, так же как и для аморфного полизтилена [15], между логарифмом коэффициента растворимости и силовой постоянной ϵ/k существует линейная зависимость (рис. 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Misra A., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 2, p. 327.
2. Sezi R., Springer J. Colloid and Polymer Sci., 1984, v. 259, № 12, p. 1170.
3. Becker K. Kunststoffe, 1964, B. 54, № 3, S. 155.
4. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 1939, v. 35, № 217, p. 628.
5. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
6. Barrer R. M. Nature, 1937, v. 140, № 3533, p. 106.
7. Geankoplis C. J. Mass Transport Phenomena. N. Y.: Holt, Rinehart and Winston, Inc., 1972.
8. Tikhomirov B. P., Hopfenberg H. B., Stannett V., Williams J. L. Makromolek. Chem., 1968, v. 118, p. 117.
9. Meares P. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 13, p. 3415.
10. Stannett V., Williams J. L. J. Polymer Sci. C, 1966, v. 10, p. 45.
11. Kumins C. A., Roteman J. J. Polymer Sci. C, 1961, v. 55, № 162, p. 683.
12. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. Ж. техн. физики, 1954, т. 24, № 5, с. 797.
13. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 11, p. 1.
14. Brandt W. W. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, № 7, p. 1080.
15. Michaels A. S., Bixler H. J. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 393.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
9.XI.1983