

## СТРУКТУРА

УДК 541.64:532.77

© 1992 г. С. И. Кузина, А. И. Михайлов

### РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Исследована растворимость кислорода в ПС в диапазоне температур 130–350 К. Определены энталпия растворения ( $\Delta H = -7,5$  кДж/моль) и предэкспоненциальный множитель  $C_0$ , представляющий собой количество сорбционноспособных центров в 1 см<sup>3</sup> полимера ( $C_0 \approx 6 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>). В отличие от широкого спектра кинетических диффузионных характеристик в полимерах при низких температурах, термодинамические параметры процесса растворения ( $\Delta H$  и  $C_0$ ) практически одинаковы для всех зон полимерного образца. Для растворимости O<sub>2</sub> в ПС остаются справедливыми обычные термодинамические соотношения.

Химические реакции и диффузионные процессы в полимерах имеют полихронный характер, связанный с ограниченной молекулярной подвижностью и структурной неоднородностью полимерной матрицы. Для описания таких процессов в работах [1–4] были развиты представления полихронной кинетики, учитывающей дисперсию кинетических параметров. Сильную кинетическую неоднородность в широком температурном интервале (90–350 К) наблюдали для реакции окисления макрорадикалов [1]. Явно выраженная полихронность проявилась также в процессах низкотемпературной диффузии кислорода и аргона в полистироле, исследованной по скорости выделения газа из полимера: при заданной температуре даже за длительное время выделяется лишь часть газа и кинетические кривые быстро выходят на плато, приобретая характерный вид «ступенек» [2]. Кинетическую неоднородность системы обычно связывают с физической микронеоднородностью полимерной матрицы, т. е. различные участки полимерного образца характеризуются различной жесткостью и, следовательно, различной подвижностью молекул растворенного газа. С помощью соотношений полихронной кинетики установлено, что полихронная природа диффузионных процессов связана с различием диффузионных характеристик констант скорости по энергии активации (для порошка ПС спектр активационных барьеров 20–85 кДж/моль при практически постоянном значении предэкспоненциального множителя  $K_e \approx 10^8$  с<sup>-1</sup> [2]).

В связи с полихронным характером низкотемпературной диффузии газов в полимерах представляло интерес выяснить, как влияет физическая структура и микронеоднородность полимерной матрицы на термодинамические параметры процесса растворения (в частности, на энталпию растворения), поскольку было известно [5], что при исследовании сорбции газов на твердых неорганических поверхностях неоднократно наблюдали дисперсию значений теплоты адсорбции. С этой целью в настоящей рабо-

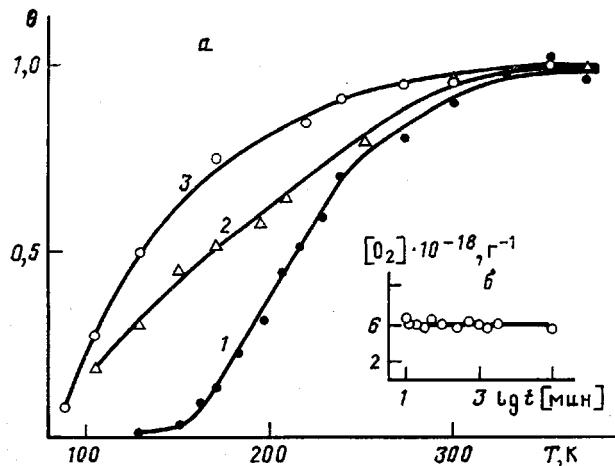


Рис. 1. Кривые относительного количества  $\theta$  выделяющегося кислорода (a) при последовательном разогревании: 1 – порошка ПС с размером частиц 0,2 мм (максимальное количество растворившегося кислорода  $[O_2]_p \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ ); 2 – пленки толщиной 25 мкм ( $[O_2]_p \approx 10^{19} \text{ г}^{-1}$ ); 3 – лиофилизированного ПС ( $[O_2]_p \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ ). Насыщение образцов при 760 мм рт. ст. и 300 К. б – экспериментальная зависимость растворимости  $O_2$  от времени насыщения порошка ПС при 760 мм рт. ст. и 295 К

те исследовали растворимость кислорода в ПС в диапазоне 77–350 К. При исследовании применяли новые подходы, близкие к развитому в работах [2, 3] алгоритму полихронной кинетики.

Использовали промышленный атактический ПС, полученный термической полимеризацией ( $M=2,5 \cdot 10^5$ , плотность 1,05 г/см<sup>3</sup>, температура стеклования  $T_c \approx 353$  К). Образцы готовили в виде порошка с размером частиц  $0,2 \pm 0,1$  мм, однородной по толщине пленки 25 мкм и лиофилизированного ПС с поверхностью  $\sim 185 \text{ м}^2/\text{г}$ . Растворимость кислорода в ПС определяли манометрическим методом по максимальному количеству  $O_2$ , вышедшему из образца полимера (что соответствовало значениям на кривых газовыделения, выходящих на плато). Эксперименты проводили следующим образом. Навеску полимера ( $\sim 0,2$  г) помещали в тонкостенную ампулу, вакуумировали и насыщали кислородом практически до установления равновесия при заданном давлении и температуре. Время насыщения образцов газом составляло 2 ч и было выбрано с таким расчетом, чтобы превысить время выхода на плато кинетических кривых выделения  $O_2$  из ПС, которое при 130–230 К составляло  $\leq 1,5$  ч, а при 250–350 К 0,4–1,0 ч [2]. Как показали контрольные опыты, увеличение времени насыщения в 2 раза не приводило к увеличению количества сорбированного газа. (Расчетное время диффузии  $O_2$  из порошка ПС при 295 К и  $D \approx 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  не превышало 8 мин, и увеличение времени сорбции кислорода до нескольких десятков суток не приводило к увеличению газосодержания в полимере, что иллюстрирует экспериментальная зависимость на рис. 1, б).

После насыщения образца ампулу с полимером быстро охлаждали погружением в жидкий азот и после замораживания образца до 77 К систему откачивали до  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст. и подключали к микроманометру. Как показали контрольные эксперименты, адсорбция не влияла на величину газосодержания, поскольку молекулы  $O_2$ , адсорбированные на поверхности ПС, полностью удалялись при вакуумировании образца уже при 77 К. Рабочий объем системы составлял  $\sim 3 \text{ см}^3$ , время разогрева образцов до заданной температуры  $\sim 2$  мин и учтено при построении кривых выделения газа. Однородность температурного поля и стабильность терmostатирования образца  $\sim 2^\circ$ . Поскольку измерения давления десорбированного газа проводили при различных температурах образца, в конце опыта вводили соответствующую экспериментально найденную поправку, учитывающую градиент температуры вдоль ампулы с образцом. Воспроизводимость результатов в различных экспериментах составляла  $\sim 5\%$ .

Растворимость газов в полимерах характеризуется коэффициентом растворимости  $C$ , который представляет собой количество кубических сантиметров или молекул газа в единице объема или массы полимера при

**Растворимость кислорода в различных образцах полистирола при  
760 мм рт. ст. и 300 К**

Тип образца	Способ обработки	$\text{с} \cdot 10^{-18}$ , молекул/г
Гранулы (размер 4×5 мм)	—	4
Порошок (диаметр ≈ 0,2 мм)	—	6
Пленка (толщина 25 мкм)	—	10
Лиофилизованный ПС (поверхность ≈ 185 м <sup>2</sup> /г)	—	500
Пленка (толщина 25 мкм)	Прогревание при 400 К (0,5 ч) УФ-облучение на воздухе (254 нм, $3 \cdot 10^{18}$ квант/см <sup>2</sup> , 323 К) $\gamma$ -облучение на воздухе (300 Мрад, 300 К)	6 5 5

давлении газа 1 атм и температуре определения. В общем случае растворимость зависит от природы полимера и газа и от условий растворения — температуры и давления. В настоящей работе растворимость О<sub>2</sub> в ПС исследовали в зависимости от давления (закон Генри) и температуры растворения вплоть до 77 К.

В таблице приведены значения растворимости кислорода ( $C \cdot 10^{-18}$  молекул/г) в равновесных условиях при 760 мм рт. ст. и 300 К в различных образцах ПС.

Как видно, концентрация О<sub>2</sub> зависит от микроструктуры образца и его обработки, увеличиваясь в ряду: блочный ПС — пленка 25 мкм — лиофилизованный ПС, что согласуется с результатами работы [6]. Данные такого рода можно использовать при изучении различных структурных изменений в полимере. Так, при термической обработке или облучении на воздухе частично ориентированной пленки ПС растворимость кислорода уменьшается, приближаясь к таковой для блочного ПС. Основной причиной снижения растворимости считают процессы структурирования, протекающие при термо-, фото- или радиационном окислении полимеров [7]. Максимальное количество кислорода растворяется в лиофилизованном ПС, что можно, очевидно, объяснить большим вкладом адсорбции на высокоразвитой поверхности такого полимера. Микроструктура образца влияет и на кинетику выхода газа, что видно из приведенных на рис. 1, а кривых последовательного разогревания для трех видов ПС. Температура, при которой начинается выделение растворенного газа, снижается в том же ряду: блочный ПС — пленка — лиофилизованный ПС, что отражает, по-видимому, дефектность микроструктуры. Приведенные данные свидетельствуют о том, что реальная структура полимерных композиций может существенно влиять на абсолютные величины газосодержания; большинство же известных данных по растворимости газов в полимерах и каучуках получено при нормальных условиях и без учета предыстории образца [7].

Обычно полагают, что растворимость инертных газов при давлении порядка 1 атм удовлетворительно подчиняется закону Генри [8]. Однако при детальном исследовании оказалось, что зависимость растворимости О<sub>2</sub> от давления для ПС и ПММА отклоняется от линейной уже при 200–300 мм рт. ст. (рис. 2, кривые 1, 2), причем отклонение заметно также при давлениях кислорода >1 атм (рис. 2, кривая 3). Подобная зависимость характерна для изотерм сорбции, приведенных в [9] для систем ПС, ПММА — пары инертных жидкостей.

Отклонение от закона Генри растворимости кислорода в ПС и ПММА также отражает, по-видимому, физическую микронеоднородность поли-

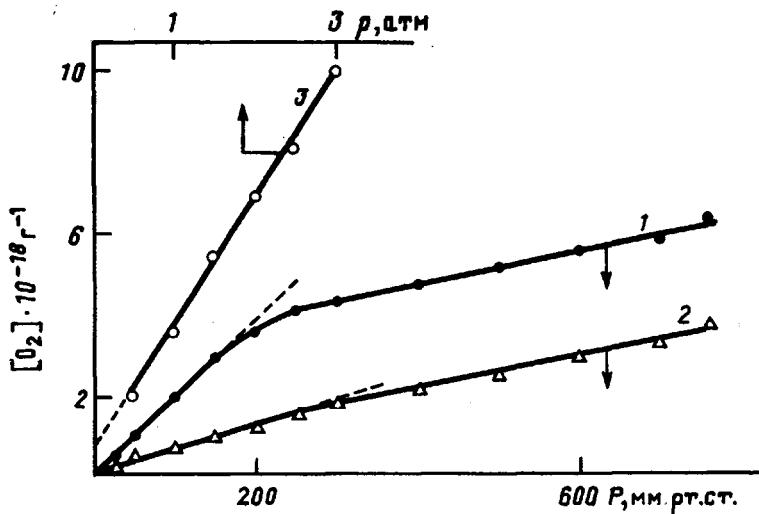


Рис. 2. Зависимость растворимости  $O_2$  от давления кислорода в ПС (1) и ПММА (2, 3). Насыщение образцов при 300 К

мерной матрицы. Стеклообразные полимеры можно рассматривать как пористые системы из-за наличия в них микротрещин, пустот, капилляров, которые заполняются газом в первую очередь, как самые доступные зоны полимерного образца. После их заполнения газ начинает проникать в области, заполненные сплошным полимером.

Зависимость растворимости газов в полимерах от температуры обычно подчиняется выражению

$$C = C_0 \exp(-\Delta H/RT), \quad (1)$$

где  $C_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $\Delta H$  — энталпия растворения. С понижением температуры равновесная концентрация газа в полимере увеличивается из-за отрицательной энталпии растворения. Однако, поскольку матрица физически неоднородна и диффузионные процессы имеют полихронный характер, при ограниченном времени растворения равновесная концентрация достигается только в тех зонах (областих) полимера, где время растворения  $t_s$  намного превышает характерное время диффузии ( $t_s \gg l^2/D$ ). Остальная часть полимерного образца остается для газа практически недоступной. Поэтому с понижением температуры растворения количество содержащегося в полимере газа будет возрастать только до некоторого предела, а затем начнет убывать из-за уменьшения области полимерной матрицы, доступной для заполнения ее газом при данной температуре. Строго говоря, равновесного заполнения ПС газом при ограниченном времени растворения можно достичь при температурах выше температуры полного выхода газа из полимера. Для ПС это 330–350 К, что близко к температуре стеклования.

На рис. 3, а приведены кривые выделения  $O_2$  в зависимости от температуры выхода при последовательном разогревании образцов порошка ПС, заполненных газом при различных температурах. Как видно на рисунке, газосодержание сначала растет с понижением температуры растворения до ~155 К, а затем начинает уменьшаться и, как показали эксперименты, при температуре жидкого азота (77 К) кислород практически не растворяется в ПС. Заметим, что наибольшего содержания газа можно достичь при медленном охлаждении образца, когда в течение всего времени поддерживаются равновесные сорбционные условия. Так, при скоп-

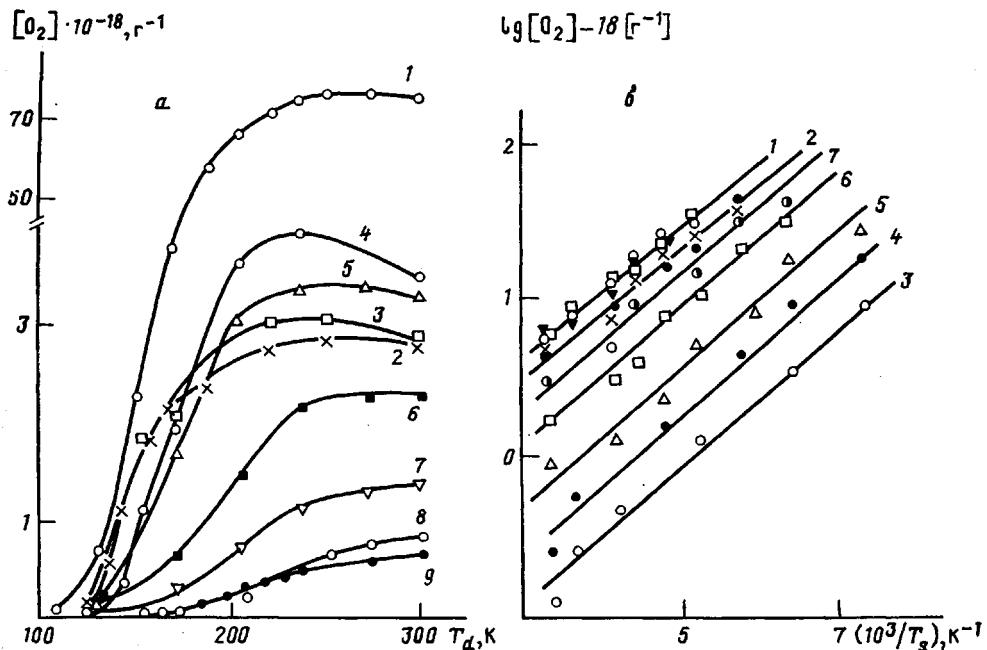


Рис. 3. Кривые выделения газа из порошка ПС при последовательном разогревании образцов, заполненных кислородом ( $p=760$  мм рт. ст.), при различных температурах растворения (a); представлена также зависимость  $\lg [O_2]$  от  $1/T$  (б) для различных зон образца, полученных вертикальным рассечением кривых семейства (a). а:  $T_s = 130-373$  (1), 122 (2), 135 (3), 155 (4), 171 (5), 206 (6), 238 (7), 273 (8), 300 К (9); б:  $T_d = 252, 273, 300$  (1); 223, 238 (2); 140 (3), 151 (4), 171 (5), 190 (6), 206 К (7)

ности охлаждения  $\sim 0,2$  К/мин в интервале 373–130 К в образце порошка ПС растворяется до  $7,5 \cdot 10^{19}$  г<sup>-1</sup>, что на порядок больше, чем при растворении при нормальных условиях (рис. 3, а, кривые 1 и 2).

Исходя из широкого активационного спектра диффузионных характеристик при низких температурах, можно ожидать, что энталпия растворения также имеет полихронный характер. Чтобы выяснить это и получить величины  $\Delta H$  и  $C_0$  для различных зон образца, необходимо сопоставить значения растворимости не только при различных температурах растворения  $T_s$  (что обычно делают для нахождения  $\Delta H$ ), но и при разных температурах выделения газа  $T_d$ .

Для получения величин  $\Delta H$  и  $C_0$  для различных зон полимерного образца воспользуемся подходом, разработанным в работах [2, 3] для алгоритма полихронной кинетики, основанным на рассечении кинетических кривых. Вертикальное рассечение семейства кривых рис. 3, а при заданной температуре наблюдения  $T_d$  дает возможность проследить за количеством газа в выбранной зоне и получить температурную зависимость (от  $T_s$ ) растворимости в областях полимера, доступных для  $O_2$  при выбранном значении  $T_d$ . Такая зависимость концентрации  $O_2$  от  $T_s$  при постоянной температуре выхода  $T_d$  удовлетворительно спрямляется в аррениусовых координатах, исключая участки, где  $T_d$  намного выше  $T_s$  (рис. 3, б). Полученные из этих данных значения энталпии растворения практически одинаковы для всех зон образца, не зависят от температуры выхода  $T_d$  в интервале 140–300 К и равны  $\Delta H = -7,5 \pm 0,4$  кДж/моль (рис. 4, кривая 2). Такое значение  $\Delta H$  типично для процессов физической сорбции газов в полимерах и каучуках [7].

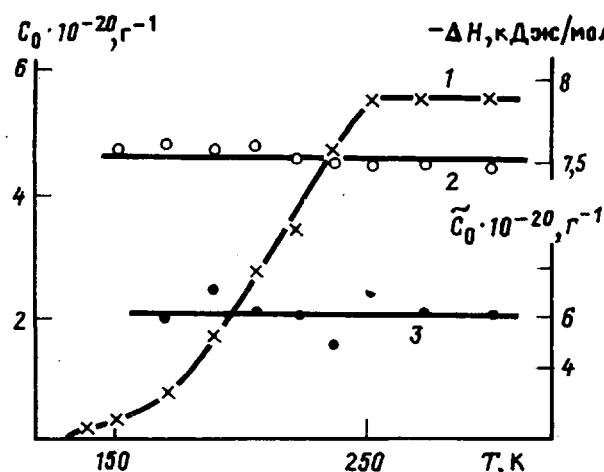


Рис. 4. Температурные зависимости предэкспоненциального множителя  $C_0$  (1), энталпии растворения  $-\Delta H$  (2) и концентрации сорбционноспособных центров  $\tilde{C}_0$  (3)

В случае сильных взаимодействий (типа хемосорбции) молекул газа с твердым неорганическим сорбентом теплота адсорбции изменяется в широком интервале, причем наибольшие значения  $\Delta H$  наблюдаются в первые моменты заполнения поверхности газом [5]. Заметим, что в общепринятых методах определения энталпии растворения образец насыщают газом при различных температурах, а измерение растворимости проводят при какой-либо одной температуре, обычно при 300 К. В семействе зависимостей рис. 3, б этому методу расчета энталпии соответствует зависимость для 300 К, которая также дает значение энталпии, равное  $-7,5$  кДж/моль.

Предэкспоненциальный множитель  $C_0$  в выражении (1) для растворимости газа представляет собой количество сорбционноспособных центров в  $1 \text{ см}^3$  вещества. Учитывая неоднородность полимерной матрицы, его можно выразить в виде произведения концентрации этих центров  $\tilde{C}_0$  на объемную долю зон  $\bar{\theta}$ , доступных для заполнения газом при данной температуре:

$$C_0 = \tilde{C}_0 \bar{\theta}(T) \quad (2)$$

Зависимость величины  $C_0$  от температуры представлена на рис. 4, (кривая 1). Чтобы объяснить ее, заметим, что функция  $\bar{\theta}(T)$  в выражении (2), так же как и кривая последовательного разогрева  $\theta(T)$ , связана с неоднородностью системы и должна отражать вид функции распределения сорбционных параметров по энергии активации. Как следует из данных рис. 1 и 4, зависимости  $C_0(T)$  и  $\theta(T)$  подобны. Тогда в формуле (2) функцию  $\bar{\theta}(T)$  можно заменить на  $\theta(T)$ . Действительно, отношение  $\tilde{C}_0 = C_0(T)/\theta(T) \approx 6 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1} = \text{const}$  и не зависит от температуры при изменении  $\theta$  от 10 до 90%, т. е. концентрация сорбционных центров во всем образце одна и та же. Эту величину  $\tilde{C}_0$  можно сравнить с числом мономерных звеньев  $N_0$  в  $1 \text{ см}^3$  ПС

$$N_0 = N_A / M \approx 6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$$

Здесь  $N_A$  — число Авогадро,  $M$  — ММ звена макромолекулы ПС ( $\sim 100$ ). Учитывая, что  $N_0/\tilde{C}_0 \approx 10 \approx z$ , где  $z$  — координационное число (для кубической решетки  $z=8$ ), можно заключить, что в порошкообразном ПС практически каждое мономерное звено соседствует с сорбированной молекулой  $O_2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов А. И., Кузина С. И., Луковников А. Ф., Гольденский В. Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 383.
2. Кузина С. И., Михайлов А. И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 6. С. 1395.
3. Mikhailov A. I., Kuzina S. I. // Европ. Polymer J. 1990. V. 26. № 1. P. 105.
4. Плотников О. В., Михайлов А. И., Ряжев Э. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2528.
5. Zeldovich J. S. // Acta Phis. Chim. URSS. 1935. V. 1. № 8. P. 961; Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: 1948. 414 с.
6. Якимченко О. Е., Гапонова И. С., Гольденберг В. М., Парицкий Г. В., Топтыгин Д. Я., Лебедев Я. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 354.
7. Рейтингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 270 с.
8. Krevelen D. V. Properties of Polymer Correlations with Chemical Structure. Amsterdam: London; New York, 1972. 252 р.
9. Тагер А. А., Цилипогкина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.

Институт химической физики  
АН СССР, Черноголовка

Поступила в редакцию  
01.03.91

S. I. Kuzina, A. I. Mikhailov

### SOLUBILITY OF GASES IN POLYMERS AT LOW TEMPERATURES

#### Summary

Solubility of oxygen in PS in the 130–350 K temperature range has been studied. Dissolution enthalpy ( $\Delta H = -7.5$  kJ/mol) and preexponent factor corresponding to the number of sorption-capable centres in 1 cm<sup>3</sup> of a polymer ( $C_0 = 6 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) have been determined. Unlike the wide spectrum of diffusional characteristics in polymers at low temperatures thermodynamic parameters of dissolution ( $\Delta H$  and  $C_0$ ) are practically the same for all zones of a polymer sample. For dissolution of O<sub>2</sub> in PS the usual thermodynamic relations are valid.