
С.А. Рейтлингер

**ПРОНИЦАЕМОСТЬ
ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**



• **ХИМИЯ**

С. А. Рейтлингер

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1974

С. А. Рейтлингер

Проницаемость полимерных материалов. М., «Химия», 1974 г. 272 с., 24 табл., 51 рис., список литературы 1100 ссылок.

В книге собраны и систематизированы результаты работ советских и зарубежных исследователей по проблеме проницаемости полимерных материалов. Рассмотрены основные представления о переносе низкомолекулярных веществ (преимущественно газов) в полимерах, обусловленном активированной диффузией. Вопросы проницаемости полимерных материалов изложены в зависимости от структуры полимеров и характера взаимодействия полимеров с наполнителями и пластификаторами. Приведены сведения о влиянии на проницаемость химического строения, размера и формы диффундирующих молекул и макромолекул.

Освещено влияние на проницаемость ориентации, кристаллического и физического состояния полимеров. Описаны методы определения проницаемости полимерных материалов.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников промышленности пластических масс, резиновой и лакокрасочной промышленности, машиностроительной и других отраслей народного хозяйства. Она также будет полезна для студентов и аспирантов высших учебных заведений.

Р $\frac{3149-067}{050 (01)-74}$ 67-74

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
Введение	6
Глава 1. Диффузия в полимерах	11
Глава 2. Сорбция газов и паров полимерами	42
Глава 3. Проницаемость полимеров и строение диффундирующих молекул	52
Глава 4. Проницаемость линейных полимеров	65
Глава 5. Проницаемость пространственно-структурированных полимеров	92
Глава 6. Физическое состояние и проницаемость полимеров .	110
Глава 7. Фазовое состояние и проницаемость полимеров . .	136
Глава 8. Проницаемость многокомпонентных полимерных материалов	163
Глава 9. Перенос электролитов в полимерах	205
Глава 10. Селективность проницаемости полимеров	224
Глава 11. Методы определения проницаемости, диффузии и растворимости	238

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследование массопроницаемости полимерных материалов представляет большой интерес для современной техники. Механизм переноса газов и паров, а также численные значения коэффициентов массопроницаемости очень важны при разработке уплотнительных материалов, лакокрасочных покрытий, искусственной кожи, пенопластов, различного рода диафрагм, трубопроводов и т. п. Массопроницаемость является одним из основных свойств при оценке эксплуатационных характеристик оболочек надувных резинотканевых изделий, камер автомашин, скафандров, мячей, шаров-зондов.

Оценка и данные о газо-и паропроницаемости полимеров необходимы также для быстроразвивающегося в последние годы производства полимерных пленок для упаковки пищевых продуктов и предметов народного потребления.

Помимо технического интереса исследование массопроницаемости полимерных материалов имеет весьма существенное научное значение. Изучение массопроницаемости полимеров, а также диффузии и растворимости газов и паров в полимерах, позволяет судить о структуре полимерных материалов и характере теплового движения макромолекул. Массоперенос газов и паров играет существенную роль в разработке теории таких важных процессов как окислительное старение полимеров, вулканизация, полимеризация, поликонденсация и др. Большое значение имеет перенос газов и паров для биологии, медицины, геологии и других наук.

Вопросы исследования проницаемости полимеров рассматриваются в обширной литературе. Выбор нужной информации среди большого числа опубликованных исследований затруднен, так как авторы этих ра-

бот преследовали разные цели, имели дело с неодинаковыми объектами и применяли различную аппаратуру.

В данной книге собраны имеющиеся сведения о проницаемости полимеров, которые могут быть полезны не только исследователям, работающим непосредственно над изучением процессов переноса, но и широкому кругу инженерно-технических работников, сталкивающихся с применением полимеров в технике.

Проницаемость материалов рассмотрена в зависимости от строения и структуры полимеров и их взаимодействия с наполнителями и пластификаторами. Большое внимание уделено работам, выполненным в Советском Союзе.

Глава I написана кандидатом химических наук А. Е. Чалых, глава 9 — кандидатом химических наук А. Л. Штерензоном, глава 10 — кандидатом технических наук В. В. Капаниным.

Автор приносит глубокую благодарность доктору химических наук профессору Р. М. Васенину за ценные указания, сделанные им при просмотре рукописи, а также всем лицам, принимавшим участие в работе над книгой.

Автор понимает, что книга не лишена недостатков, поскольку это первый опыт описания массопереноса низкомолекулярных веществ в полимерах с позиции структурных особенностей строения полимеров, и заранее выражает глубокую признательность за критические замечания.

С. А. РЕЙТЛИНГЕР

ВВЕДЕНИЕ

Массопроницаемость* следует рассматривать как процесс переноса вещества через мембрану, обусловленный наличием перепада давления, концентрации или температуры по обе стороны мембраны. В более общем случае движущей силой массопереноса через мембрану является разность химических потенциалов. В технике наиболее важное значение имеют газо- и паропроницаемость, характеризующие перенос газов и паров через полимерные материалы.

Механизм проницаемости зависит от структуры мембраны (размера пор), природы и давления газа. Различают следующие механизмы проницаемости: диффузионную проницаемость (объемный поток, поверхностный поток) и фазовую проницаемость (молекулярный поток, или поток Кнудсена, ламинарный поток, или поток Пуазейля, истечение из отверстий)^{1, 2}.

Диффузионная проницаемость рассматривается как сумма последовательно протекающих процессов адсорбции и растворения газа или пара в пограничном слое материала, активированной диффузии атомов или молекул через материал и выделения газа или пара с обратной стороны материала.

Диффузионная проницаемость полимерных материалов зависит от физических и химических свойств компонентов, а также от условий эксперимента — температуры, давления, концентрации. На первой стадии диффузионной проницаемости перенос низкомолекулярного вещества через полимерный материал представляет собой нестационарный процесс. Лишь спустя некоторое

* В дальнейшем вместо термина «массопроницаемость» используется термин «проницаемость» с тем же значением этого слова.

время устанавливается стационарное состояние потока с постоянной скоростью перемещения при условии постоянства градиента давления по толщине материала.

При оценке значений диффузионной проницаемости полимеров следует учитывать сложную природу процесса переноса, определяемую одновременно параметрами, характеризующими сорбцию диффундирующего вещества и активированную диффузию его в полимере.

Процесс переноса путем поверхностного потока обусловлен передвижением сорбированных молекул газа или пара на внутренних поверхностях структурных элементов материала. Этот процесс является переходным между диффузионным объемным потоком и молекулярным потоком газа.

При фазовой проницаемости газ или пар при прохождении через твердое тело сохраняет свое фазовое состояние.

Молекулярный поток (поток Кнудсена) характеризует перенос газа через систему пор, диаметр которых мал по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул газа. Ламинарный поток по Пуазейлю имеет место в порах, диаметр которых значительно превышает средний свободный пробег молекул газа. При дальнейшем увеличении пор и переходе к крупнопористым телам газопроницаемость определяется общими законами истечения газов из отверстий.

В связи с существенным различием в механизмах переноса газопроницаемость материалов изменяется в весьма широких пределах. Ниже приведены ориентировочные значения газопроницаемости некоторых групп материалов (при 20 °С и толщине мембраны 1 см):

	Газопроницаемость, см ³ /(см ² ·с·атм)
Ткани	10 ¹ —10 ⁵
Бумага, кожа, керамика	10 ⁻⁵ —10 ¹
Жидкости	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁵
Полимеры	10 ⁻¹² —10 ⁻⁶
Неорганические соли, стекла	10 ⁻¹⁵ —10 ⁻¹²
Металлы	10 ⁻¹⁶ и ниже.

Характерно, что перенос часто осуществляется за счет сочетания нескольких механизмов.

Перенос газов через однородные непористые полимерные мембраны принято рассматривать как диффузи-

онную проницаемость. Первые качественные определения диффузионной проницаемости полимерных мембран были проведены Митчеллом³, показавшим, что газы проникают через сплошные, не имеющие отверстий пленки.

Грезм⁴ подробно исследовал газопроницаемость резиновых пленок. Он же впервые отметил быстрое возрастание проницаемости пленок с повышением температуры⁵.

Основные представления о переносе газов через полимерные мембраны, как о последовательно протекающих процессах сорбции, диффузии и десорбции газов в полимерах, сложились в основном в первую четверть нашего столетия под влиянием работ Дейнеса⁶. К концу тридцатых годов, на основе разработанных Френкелем⁸ и Эйрингом⁷ общих представлений о диффузии в жидких и твердых телах Баррер^{9, 10, 12} предложил механизм переноса низкомолекулярных веществ в полимерах.

Однако вплоть до сороковых годов полимерные материалы рассматривались как гомогенные системы, а процесс переноса через них газов трактовался аналогично переносу газов через слои жидкостей. Появление работ, описывающих зависимость свойств полимеров от их структуры, позволило выявить связь между проницаемостью и микроструктурой полимеров¹¹. Проведенные исследования показали, что проницаемость в основном определяется микроструктурой, т. е. формой, строением, расположением и взаимодействием макромолекул полимеров^{13, 14}.

Развитие представлений о структуре высокомолекулярных соединений позволило установить зависимость проницаемости от физических и фазовых состояний, а также от ориентации полимеров. Было показано, что перенос низкомолекулярных веществ в полимерах определяется гибкостью и своеобразным характером тепловых движений цепных молекул^{15, 16}.

Исследование проницаемости бинарных или, в более общем случае, многофазных систем, образованных сочетанием полимерной фазы с газами, жидкостями или твердыми телами, использованными в качестве наполнителей полимеров, позволило выявить новые механизмы

диффузии и особый характер сорбции газа в этих системах.

Следующей ступенью в развитии представлений о связи структуры полимеров и проницаемости явилось учение о надмолекулярных структурах, оказывающих существенное влияние на проницаемость полимеров. Начиная с 50-х годов наблюдается быстрый рост числа исследований, посвященных вопросам проницаемости полимерных материалов *. Большое внимание уделяется математической обработке экспериментальных данных о проницаемости и диффузии, полученных при различных начальных и граничных условиях переноса ^{19, 20}. Появляются монографии, в которых рассматриваются процессы переноса в отдельных группах полимерных материалов, например в эластомерах ²¹ или в полиолефинах ²².

Подробно исследуются процессы переноса в полимерных стеклах, в напряженно деформированных полимерных материалах, селективность проницаемости.

Современные представления о проницаемости полимерных материалов, основанные на феноменологических теориях диффузии и растворимости низкомолекулярных веществ в полимерах, а также на данных о структурных особенностях высокомолекулярных соединений, позволяют высказывать предположения о порядке величины ожидаемой проницаемости в системах газ — полимер или пар — полимер. Приведенные в монографии сведения дают возможность, в известной степени, учитывать при прогнозировании проницаемости влияние внешних условий и отдельных рецептурных факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Газопроницаемость. Физический энциклопедический словарь. Т. 1. М., «Советская энциклопедия». 1960. См. с. 365; Конструкционные материалы. Т. 1. М., «Советская энциклопедия», 1963. См. с. 227; Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., «Советская энциклопедия». 1972. См. с. 488, 589.
2. Диффузия. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., «Советская энциклопедия», 1961. См. с. 1175.
3. Mitchell J. V., J. Royal Inst.; 2, 101, 307 (1831).

* Перечень литературы по вопросам проницаемости полимеров до 1964 г. приведен в работах ^{17, 18}.

4. Graham T., Trans. Royal Soc., № 156, 399 (1866).
5. Graham T., Phil. Mag., № 32, 401 (1866).
6. Daupnes H. A., Proc. Royal Soc., London, A47, 286 (1920).
7. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Издательство, 1948. См. с. 458.
8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
9. Bagger R. M., Nature, 140, № 3533, 106 (1937).
10. Bagger R. M., Trans. Faraday Soc., 35, № 217, 628 (1939).
11. Рейтлингер С. А., Ж. общ. хим., 14, № 6, 420 (1944); Rubb. Chem. Technol., 19, № 2, 385 (1946).
12. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., Издательство, 1948. См. с. 420, 475.
13. Рейтлингер С. А., Успехи химии, 20, № 2, 213 (1951).
14. Рейтлингер С. А., Успехи химии и технологии полимеров, № 3, 184 (1960).
15. Роджерс К. Конструкционные свойства пластмасс. М., «Химия», 1967. См. с. 193.
16. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., «Мир», 1968. См. с. 229—321.
17. Moll L. W., Koll.-Z., 167, № 1, 55 (1959).
18. Moll L. W., Koll.-Z. u. Z. Polymer, 195, № 1, 43 (1964).
19. Bird K. B. Theory of diffusion, N. Y., 1956. S. p.
20. Crank J. Mathematics of diffusion. Oxford, 1956.
21. Amerongen G., Rubb. Chem. Technol., 37, № 5, 1065 (1964).
22. Stannett V., Yasuda H. Y. In «Crystalline olefin polymers». N.-Y., 1964. 675 p.
23. Diffusion in polymers. Ed. J. Crank, G. S. Park. L.—N. Y., Acad. Press, 1968.

ДИФфуЗИЯ В ПОЛИМЕРАХ

Основные понятия и уравнения

Диффузия — процесс, в результате которого происходит перераспределение вещества между различными частями системы из-за беспорядочного теплового движения молекул. В зависимости от условий протекания этого процесса различают взаимодиффузию, или просто диффузию, наблюдаемую при наличии градиента концентрации, в общем случае — градиента химического потенциала, и самодиффузию — в его отсутствие. При самодиффузии перемещение вещества в пространстве не имеет направленного характера, тогда как при взаимодиффузии поток вещества направлен в сторону убывания концентрации.

Для изучения диффузионных процессов в полимерных системах обычно используют два подхода: феноменологический и микроскопический. Их конечной целью является определение коэффициента диффузии и его зависимости от различных параметров. Феноменологическая теория описывает диффузию по ее внешним, макроскопическим проявлениям. Она позволяет определять коэффициенты диффузии по экспериментальным данным и предсказывать ход процесса, если известны коэффициенты диффузии и кинетика процесса. На основании анализа элементарных стадий процесса переноса теоретически возможно рассчитать значение коэффициента диффузии и выявить зависимость этого коэффициента от тех или иных условий.

С точки зрения феноменологического подхода одномерная диффузия в изотропной среде описывается двумя дифференциальными уравнениями, известными под названием законов или уравнений Фика. Первое уравнение, характеризующее стационарный процесс диффузии, устанавливает соотношение между потоком вещества и

градиентом концентрации и служит для определения коэффициента диффузии

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.1)$$

где J — поток вещества, диффундирующего в направлении x (количество вещества, прошедшего в единицу времени через единицу площади сечения, нормального к x). Знак минус в уравнении (1.1) показывает, что диффузия происходит в направлении убывания концентрации c . Размерность коэффициента диффузии (длина² × время⁻¹) не зависит от способа выражения потока и концентрации.

Для стационарного потока через пластину решение уравнения Фика приводит к выражению

$$Q = D \frac{\Delta c}{x} St \quad (1.2)$$

где Q — количество вещества, прошедшего через пластину толщиной x и площадью S за время t при градиенте концентрации $\Delta c/x$.

Если растворимость газа в полимере подчиняется закону Генри

$$c = \sigma p \quad (1.3)$$

(здесь p — давление газа, σ — коэффициент растворимости), то, комбинируя (1.2) с (1.3), получаем

$$Q = D\sigma \frac{\Delta p}{x} St \quad (1.4)$$

Считая, что коэффициент диффузионной проницаемости P равен

$$P = D\sigma \quad (1.5)$$

получаем

$$P = \frac{Qx}{\Delta p St} \quad (1.6)$$

Из уравнения (1.5) следует, что коэффициент диффузионной проницаемости можно рассматривать как произведение коэффициента диффузии на коэффициент растворимости.

Для оценки значения коэффициента диффузионной проницаемости необходимо исследовать в отдельности значения коэффициентов диффузии и растворимости и их зависимости от температуры, структуры полимера и природы диффундирующего вещества.

Коэффициенты P , D и σ , характеризующие процесс переноса газов и паров через полимеры, выражаются в (при нормальных условиях):

$$P = \left[\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} \right]$$

$$D = \left[\frac{\text{см}^2}{\text{с}} \right]$$

$$\sigma = \left[\frac{\text{см}^3}{\text{см}^3 \cdot \text{атм}} \right]$$

В американской и английской литературе коэффициент проницаемости P выражают в

$$\frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}} \quad \text{или} \quad \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм рт. ст.}}$$

Значения коэффициентов проницаемости в данных единицах могут быть пересчитаны в $\text{см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм})$ при помощи соотношений

$$1 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} = 7,6 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{мм}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}} = 760 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм рт. ст.}}$$

В единицах международной системы СИ коэффициент проницаемости P выражается в $\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \left(\frac{\text{н}}{\text{м}^2} \right)^{-1}$ или $\frac{\text{м}^4}{\text{с} \cdot \text{н}}$, коэффициент диффузии D — в $\text{м}^2/\text{с}$, а коэффициент растворимости σ — в $\text{м}^3/\text{н}$. При переходе от одной системы единиц к другой следует иметь в виду, что

$$1 \frac{\text{м}^4}{\text{с} \cdot \text{н}} = 10^9 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}}$$

а

$$1 \frac{\text{м}^2}{\text{с}} = 10^4 \text{ см}^2/\text{с}$$

Штерн¹⁰⁷ предложил в качестве новой единицы измерения коэффициентов проницаемости 1 Баррер, названной так в честь крупнейшего английского исследователя диффузии в полимерах Р. М. Баррера. 1 Баррер равен $1 \text{ г} \cdot \text{см} / (\text{с} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{бар})$. Для характеристики коэффициентов газопроницаемости рекомендуется пользоваться также микро — $1 \cdot 10^{-6}$, нано — $1 \cdot 10^{-9}$ и пико — $1 \cdot 10^{-12}$ Баррера.

Согласно уравнению (1.1), коэффициент диффузии определяет плотность потока при заданном градиенте концентрации. Если концентрацию выразить в $\text{г}/\text{см}^3$, координату x в см , поток в $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, то, очевидно, D численно равен потоку при $dc/dx = 1 \text{ г}/\text{см}^4$. Поскольку поток вещества стремится устранить неравномерность в распределении вещества в системе, то D является мерой скорости, с которой система способна при заданных

условиях выравнивать разность концентраций. Эта скорость в свою очередь связана с микроскопическими параметрами системы, характеризующими тепловую подвижность макромолекул диффузионной среды и диффундирующих частиц.

Второе уравнение Фика, характеризующее нестационарный процесс диффузии, выражает изменение концентрации вещества в различных точках пространства как функцию времени t

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.7)$$

где D — коэффициент диффузии.

Это уравнение вытекает из уравнения (1.1) при его совмещении с уравнением непрерывности¹

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x}$$

Если диффузия протекает в трех направлениях изотропной среды, то уравнение (1.7) принимает вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (1.8)$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (1.9)$$

В случае анизотропной среды перенос вещества в нестационарном состоянии описывается уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (1.10)$$

которое после замены переменных

$$\xi = \frac{x \sqrt{D}}{\sqrt{D_x}} \quad \eta = \frac{y \sqrt{D}}{\sqrt{D_y}} \quad J = \frac{z \sqrt{D}}{\sqrt{D_z}}$$

приводится к виду

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial J^2} \right) \quad (1.11)$$

Уравнения (1.1) и (1.7) являются теоретической основой как для определения диффузионных параметров при физических измерениях, так и для анализа диффузионных явлений, имеющих место на практике при пе-

реработке, эксплуатации и хранении полимерных материалов. Для расчета диффузии необходимо решить уравнения с определенными граничными и начальными условиями, которые в свою очередь задаются параметрами исследуемого процесса. Обсуждение математических методов решения уравнения (1.7) и его многочисленные решения для различных условий протекания диффузии рассмотрены в монографиях²⁻⁴. Примеры плодотворного использования решений этих уравнений для анализа процессов пленкообразования из растворов полимеров, набухания, определения защитных характеристик полимерных пленок можно найти в работах⁵⁻⁷.

В этом разделе приводятся лишь некоторые частные решения диффузионного уравнения, которые имеют практическое значение для экспериментального исследования диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах.

1. Пусть диффузионную систему образуют два соприкасающихся полимерных раствора, которые разделены плоской границей (при $X = 0$), нормальной к X , и имеют различные начальные концентрации низкомолекулярного вещества c_1 и c_2 (в момент времени $t = 0$). Предположим далее, что эти растворы простираются по оси X по обе стороны от плоскости $X = 0$ на достаточно большое расстояние, т. е. представляют собой полубесконечные пространства*. В зависимости от фазового состояния такой системы решение уравнения (1.7) имеет два вида.

Если при соприкосновении растворов происходит их взаимное растворение, то решение уравнения (1.7) приводит к следующему распределению концентрации

$$c = c_1 + \frac{\Delta c}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1.12)$$

и градиента концентрации в момент времени t

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\sqrt{2\pi} 2D} \operatorname{erf} \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right) \quad (1.13)$$

где $\Delta c = c_2 - c_1$; $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ — интеграл ошибок Гаусса.

* Тело считается полубесконечным, если за время эксперимента фронт диффундирующего вещества не достиг его границ. Поэтому тело, имеющее конечные размеры в определенном временном интервале, можно считать полубесконечным⁸.

Если $c_1 = 0$, $c_2 = 1$, то уравнение (1.12) определяет распределение концентрации при растворении полимерного тела. Очевидно, что такая диффузионная система характеризуется единым коэффициентом диффузии.

Решение (1.12) можно разложить в ряд

$$c = c_1 + \frac{\Delta c}{2} \left\{ 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{x^3}{3 \cdot 11 (2\sqrt{Dt})^3} + \frac{x^5}{5 \cdot 21 (2\sqrt{Dt})^5} - \dots \right] \right\} \quad (1.14)$$

Ограничиваясь в уравнении (1.14) первым членом разложения, получим выражение для кинетики перемещения плоскости заданной концентрации $(x)_c$

$$(x)_c = \text{const} \sqrt{Dt} \quad (1.15)$$

$$\text{где } 2\sqrt{\pi} \left(\frac{c - c_1}{c_1 - c_2} \right) = \text{const}$$

Если рассматриваемая диффузионная система двухфазна и процесс миграции вещества в каждой из контактирующих фаз характеризуется определенным коэффициентом диффузии, то решение уравнения (1.7) при $t = 0$, $c_1 = c_0$ и $c_2 = 0$, приводит к следующим кривым распределения концентрации в одной и другой фазах:

$$c_1 = c_0 \left[1 - \frac{k\sqrt{D_1}}{k\sqrt{D_2} + \sqrt{D_1}} \left(1 + \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \right] \quad \text{при } X > 0 \quad (1.16)$$

$$c_2 = c_0 \left[\frac{k\sqrt{D_1}}{k\sqrt{D_2} + \sqrt{D_1}} \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \right] \quad \text{при } X < 0 \quad (1.17)$$

где $k = c_2/c_1$ — коэффициент распределения диффундирующего вещества между фазами в состоянии равновесия.

2. Пусть в полубесконечное полимерное тело, ограниченное плоскостью при $X = 0$ и лишенное в начальный момент времени диффундирующего вещества $c_1 = 0$, проникает извне вещество, причем на границе этого тела мгновенно устанавливается и поддерживается в течение всего процесса постоянная концентрация $c_1 = c_0$ (термодинамически c_0 не может превышать величины растворимости диффундирующего вещества в полимерном теле). В этом случае решение уравнения (1.7) имеет вид

$$c_1 = c_0 \left(1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1.18)$$

Поток вещества в объем тела через плоскость $X = 0$ равен

$$J_{x=0} = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (1.19)$$

Количество вещества, продиффундировавшего в тело за время от момента начала диффузии, соответственно равно

$$Q = \int_0^t J_{x=0} dt = \frac{2c_0}{\pi} \sqrt{Dt} \quad (1.20)$$

Если в начальный момент времени полимерное полубесконечное тело насыщено растворителем $c_1 = c_2$, равномерно распределенным по всему объему, а в процессе диффузии (десорбции) на его границе концентрация в любой момент времени равна нулю ($c_1 = 0$), то в этом случае решение имеет вид

$$c_1 = c_0 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (1.21)$$

3. Для полимерного тела конечных размеров, ограниченного плоскостями при $X = 0$ и $X = l$, через которые поступает диффундирующее вещество, решение уравнения (1.7) может быть получено в виде

$$c_1 = c_0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2} \right] \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x \right\} \quad (1.22)$$

если $c_1 = 0$, $c_2 = c_0$ при $t = 0$ и

$$c_1 = c_0 \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \exp \left\{ \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2} \right] \sin \frac{(2k+1)\pi}{l} x \right\} \quad (1.23)$$

если $c_1 = c_0$, $c_2 = 0$ при $t = 0$.

Количество вещества, проникшего в тело к моменту времени или десорбировавшегося из него, соответственно равно

$$Q = c_0 l \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2} \right] \right\} \quad (1.24)$$

если $c_1 = 0$, $c_2 = c_0$ при $t = 0$ и

$$Q = \frac{8}{\pi^2} c_0 l \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[- \frac{(2k+1)^2}{l^2} \pi^2 D t \right] \quad (1.25)$$

если $c_1 = c_0$, $c_2 = 0$ при $t = 0$.

Очевидно, что уравнения (1.8) — (1.20) могут быть использованы для определения коэффициентов диффузии, если известна величина c_0 и кинетика поглощения полимерным телом диффундирующего вещества ^{4, 6}.

Рассмотренные выше уравнения справедливы только для постоянного коэффициента диффузии. Однако в реальных системах коэффициент диффузии непостоянен, он является сложной функцией ряда параметров, и в первую очередь концентрации. Чтобы дать некоторое представление о порядке изменения коэффициента диффузии с концентрацией, укажем, что при переходе от чистого полимера к чистому растворителю D изменяется на три — пять десятичных порядков. В этом случае первый закон Фика остается неизменным, а уравнение (1.7) принимает более общую форму,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (1.26)$$

или для одномерной диффузии в изотропной среде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1.27)$$

Общего решения уравнения (1.27) в настоящее время не существует, хотя попытки решить его предпринимались неоднократно ^{2, 9-11}.

Существует два общих эмпирических подхода к вычислению переменных коэффициентов диффузии $D(c)$. Первый основывается на использовании экспериментальных данных, получаемых при достаточно малых интервалах концентраций, и среднее значение можно рассчитать для этого интервала, применяя уравнения, выведенные для постоянного D . Это среднее, или интегральное, значение коэффициента диффузии в интервале концентрации от c_1 до c_2 определяется как

$$D = \frac{1}{c_1 - c_2} \int_{c_1}^{c_2} D(c) dc \quad (1.28)$$

Определение D для нескольких последовательных интервалов концентрации позволяет выяснить концентрационную зависимость дифференциального или истинного коэффициента диффузии D ¹²⁻¹⁴.

Другой подход, известный под названием метода Матано — Больцмана ¹⁵⁻¹⁷, основан на анализе кривых распределения концентрации по расстоянию с помощью уравнения

$$D = 2 \frac{1}{t} \frac{dx}{dc} \int_0^{c_M} x \, dc \quad (1.29)$$

при условии

$$\int_0^{c_M} x \, dc = \int_{c_M}^{c_0} x \, dc$$

где c_M — координата плоскости Матано.

Более общий случай расчета коэффициентов диффузии по кривым распределения с учетом изменения объема системы при смещении рассмотрен в работах ^{18, 19}.

Разработанные в настоящее время экспериментальные методы определения коэффициентов диффузии основаны на использовании всех представленных выше уравнений, т. е. связаны с измерением градиента концентрации, изучением кривых распределения концентрации по расстоянию, определением скорости перемещения изоконцентрационной плоскости, измерением кинетики поглощения растворителя полимерным телом. Для этого используют оптические методы, методы срезов, весовые и объемные измерения, метод меченых атомов и т. д. Экспериментальные методы исследования диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах подробно описаны в ряде работ ^{13, 20-24} и поэтому в данной главе не рассматриваются.

Следует иметь в виду, что многообразие условий, при которых происходят реальные диффузионные процессы, приводят к тому, что определяемые из опыта диффузионные параметры могут иметь различные физический смысл и значения ²⁵. Это обстоятельство необходимо учитывать особенно при сопоставлении коэффициентов диффузии, получаемых разными эксперимен-

тельными методами. Различия эти связаны с тем, что величины коэффициентов диффузии в многокомпонентных системах зависят от выбора сечения, относительно которого определяется поток вещества. Выбор же сечения диктуется особенностями системы полимер — растворитель, методом исследования, единицами измерения концентрации. В общем случае потоки компонентов через произвольно выбранные сечения R и S связаны друг с другом соотношением

$$(J_1)_R = (J_1)_S + c_1 u_{RS} \quad (1.30)$$

или, подставив уравнение (1.1)

$$-(D_1)_R \frac{dc_1}{dx} = (D_1)_S \frac{dc_1}{dx} + c_1 u_{RS} \quad (1.31)$$

где u_{RS} — скорость перемещения сечения R по отношению к сечению S .

При определенном выборе сечений R и S величина u_{RS} определяет скорость гидродинамического потока раствора в целом^{25, 28}.

Проблема выбора сечения и интерпретация получаемых при этом коэффициентов диффузии представляет самостоятельный интерес для теории диффузии в бинарных и многокомпонентных системах. Подробное описание исследований в этой области можно найти в специальных работах^{14, 27-29}, либо в обзоре²⁵.

При исследовании диффузии в полимерах чаще всего используют три типа сечений: M — сечение, совпадающее с локальным центром масс системы и перемещающееся вместе с ним, V — так называемое объемнофиксированное сечение; оно выбирается так, чтобы по обе его стороны объем системы сохранял постоянное значение; I — сечение, положение которого фиксировано на одном из компонентов. Коэффициенты диффузии, соответствующие потокам через эти сечения, обозначаются индексами D_M , D_V , D_I . Величины D_M и D_V называются коэффициентами взаимодиффузии, D_I — относительным коэффициентом диффузии. Они связаны между собой следующими соотношениями:

$$D_V = D_I (1 - c_1 \bar{v}_1) = D_I (1 - \varphi_1) \quad (1.32)$$

и

$$D_M = D_V \left(\frac{1 - c_1/c}{1 - c_1 \bar{v}_1} \right) \quad (1.33)$$

где \bar{v} — парциальный удельный объем компонента; c — плотность раствора; ϕ_1 — объемная доля компонента.

В начале главы отмечалось, что общим условием появления диффузионного потока является наличие в системе градиента химического потенциала $\partial\mu_1/\partial x$. Основное феноменологическое уравнение в этом случае для диффузии в бинарной системе имеет вид²⁶

$$J_1 = -L_1 \frac{\partial\mu_1}{\partial x} \quad (1.34)$$

где L_1 — феноменологический или кинетический коэффициент.

Согласно^{30, 31}, L_1 обратно пропорционален коэффициенту трения f_1 диффундирующей молекулы

$$L_1 = \frac{c_1}{N_A f_1} \quad (1.35)$$

где N_A — число Авогадро.

Поскольку

$$\mu_1 = RT \ln a_1 + \text{const}, \quad \frac{\partial\mu_1}{\partial x} = \frac{\partial\mu_1}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial x}, \quad a_1 = \gamma_1 c_1$$

где a_1 — активность диффундирующего вещества; γ_1 — коэффициент активности.

уравнение (1.34) после соответствующих преобразований приобретает вид

$$J_1 = \frac{kT}{f_1} \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln c_1} \right) \frac{\partial c_1}{\partial x} = \frac{kT}{f_1} \left(x + c_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial c_1} \right) \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (1.36)$$

Сравнивая это выражение с уравнением (1.1), можно записать

$$D_V = \frac{kT}{f_1} \left(1 + c_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial c_1} \right) \quad (1.37)$$

Величина kT/f_1 характеризует подвижность молекул диффундирующего компонента. Она не зависит от градиента химического потенциала и идентична^{30, 31} коэффициенту самодиффузии D_1^* компонента в бинарной системе однородного химического состава. Таким образом

$$D_V = D_1^* \left(1 + c_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial c_1} \right) \quad (1.38)$$

Выражение в скобках в уравнении (1.38) называют термодинамической поправкой коэффициента диффузии.

Определение коэффициента самодиффузии во многих системах связано со значительными экспериментальными трудностями^{24, 32}. Поэтому часто для систем, в которых известны термодинамические характеристики, величину D_i^* рассчитывают по уравнению (1.38).

Следует отметить, что относительный коэффициент диффузии, характеризующий подобно коэффициенту самодиффузии индивидуальную подвижность диффундирующего компонента, для атермических систем совпадает с D_T . Это позволяет оценивать индивидуальную подвижность низкомолекулярного компонента в бинарных системах полимер — растворитель косвенным путем (измерением взаимодиффузии).

***Молекулярная природа процесса переноса
и температурная зависимость скорости диффузии
низкомолекулярных веществ в полимерах***

Коэффициенты диффузии, макроскопически определяемые по экспериментальным данным, неразрывно связаны с микроскопическими параметрами, характеризующими тепловую подвижность сегментов макромолекул диффузионной среды. Многочисленные опытные данные, накопленные в настоящее время, убедительно показывают, что изменение любого фактора, влияющего на сегментальную подвижность макромолекул, приводит к соответствующему изменению микроскопического коэффициента диффузии. В этом смысле изучение диффузии можно рассматривать как метод исследования полимеров, такой же, как, например, светорассеяние, рентгенокопия, релаксация, сорбция.

В основе молекулярно-кинетического рассмотрения диффузии низкомолекулярных веществ в полимере лежит предположение о том, что диффузия — результат последовательных периодических перескоков диффундирующих молекул из одного положения равновесия в другое. Возможность такого перемещения молекул обычно связывают с наличием в полимерной среде свободного объема. Последний представляют как совокупность межмолекулярных промежутков различной формы и размеров³⁴. В процессе теплового движения в полимере при температуре выше его температуры стекло-

вания эти промежутки (микрополости, или дырки) постоянно исчезают и вновь появляются, их размер и форма непрерывно изменяются. Однако при заданных условиях средняя концентрация дырок в единице объема и их среднестатистическое распределение по размерам остаются постоянными³⁴⁻³⁶.

Диффузия вещества происходит вследствие перемещения молекул от дырки к дырке под влиянием градиента концентрации и кооперативного движения окружающих молекулу комплекса сегментов макромолекул. Для того, чтобы произошел элементарный акт диффузии, необходимы следующие два условия: наличие дырки нужного размера вблизи диффундирующей молекулы и достаточной энергии для разрушения связи этой молекулы с полимером. Поскольку количество энергии, необходимое для образования микрополостей возрастает с ростом их размеров, то концентрация дырок, согласно закону Больцмана, а следовательно, и коэффициент диффузии, должны экспоненциально убывать с увеличением их размеров³⁷. С повышением температуры интенсивность теплового движения и свободный объем увеличиваются, поэтому скорость диффузии возрастает.

Количественные выражения для коэффициента диффузии получены на основе двух моделей. Первая модель рассматривает перемещение молекулы в элементарном акте диффузии как переход системы через энергетический барьер высотой E , разделяющий положения равновесия, т. е. рассматривает диффузию как активационный процесс. Вторая модель — как безактивационный.

В соответствии с первой моделью перескок молекулы произойдет в том случае, если она обладает энергией, равной E , или большей, чем E . Средняя продолжительность времени τ , в течение которого молекула колеблется около положения равновесия, не перемещаясь в другое, изменяется с температурой по уравнению³⁸

$$\tau = \tau_0 e^{-E/RT} \quad (1.39)$$

где τ_0 — период колебания частицы.

Согласно теории случайных процессов³⁹, макроскопический коэффициент диффузии связан с макроскопическими параметрами — длиной перескока d и временем между двумя последовательными диффузионными

скачками соотношением

$$D = \frac{1}{6} \frac{d^2}{\tau} \quad (1.40)$$

Тогда зависимость коэффициента диффузии от температуры может быть выражена уравнением

$$D = \frac{d^2}{6\tau_0} e^{-E/RT} = D_0 e^{-E/RT} \quad (1.41)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации.

Уравнение (1.41) широко используется для описания температурной зависимости скорости диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах^{14, 21, 40}.

Дальнейшим развитием этой модели явилась теория переходного состояния⁴¹⁻⁴³. Связь между коэффициентом диффузии и температурой в этой теории дается уравнением

$$D = d^2 \frac{kT}{h} \frac{F^*}{F} e^{-E/RT} \quad (1.42)$$

где h — постоянная Планка; F^* и F — суммы состояний на единицу объема для молекулы, находящейся в активированном и исходном состояниях.

Поскольку $F^*/F e^{-E/RT}$ равно константе равновесия процесса активации, то из уравнения (1.42) следует

$$D = \frac{d^2 kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (1.43)$$

где ΔS^* и ΔH^* — соответственно энтропия и энтальпия активации.

Решая совместно уравнения (1.43) и (1.41), получаем следующие соотношения:

$$E = \Delta H^* + RT \quad \text{и} \quad D_0 = d^2 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$

Таким образом, если пренебречь членом RT , то энтальпийная активация приближенно равна энергии активации.

Обработка по теории переходного состояния опытных данных о диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах⁴⁴⁻⁴⁶, показала, что значения ΔS^* , вычисленные в предположении d , равной 5—8 Å (порядка моле-

кулярных размеров), весьма велики (15—30 э. е.). Если же принять ΔS^* , характерную для низкомолекулярных систем⁴³, то рассчитанное значение d по уравнению на два порядка превышает молекулярные размеры. Это привело к созданию теории активационных зон^{44, 45}, в основе которой лежит предположение о том, что энергия, требуемая для активации процесса перескока молекулы, распределена по нескольким степеням свободы. Полимерные молекулы участвуют в активированном процессе, аккумулируя энергию, необходимую для диффузии, которая ослабляет связи между сегментами соседних цепей и обеспечивает перемещение диффундирующей молекулы. В предположении, что сегменты полимерной цепи могут рассматриваться как классические осцилляторы, вероятность Ψ того, что общая энергия в некоторой области, окружающей диффундирующую молекулу, превысит величину E и распределится среди Ψ степеней свободы, равна

$$\Psi = \sum_1^{\Psi_{\text{макс}}} \left(\frac{E}{RT} \right)^{\Psi-1} \frac{1}{(\Psi-1)!} e^{-\frac{E}{RT}}$$

Зависимость коэффициента диффузии от температуры по этой теории определяется соотношением

$$D = \frac{1}{2} d^2 \sum_1^{\Psi_{\text{макс}}} \rho_{\Psi} \nu \left[\left(\frac{E}{RT} \right)^{\Psi-1} \frac{1}{(\Psi-1)!} \right] e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.44)$$

где ν — вибрационная частота $\approx 10^{12}$ с⁻¹; $\Psi_{\text{макс}}$ — число степеней свободы, для которого выражение в квадратных скобках принимает максимальное значение; ρ_{Ψ} — параметр, учитывающий вероятность того, что Ψ степеней свободы кооперируются для осуществления акта диффузии; предполагается^{45, 47}, что ρ_{Ψ} , как правило, несколько меньше единицы.

Обычно в сумме уравнения (1.44) используется⁴⁷ только максимальный член, остальными пренебрегают. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации по этой теории равны

$$D_0 = \frac{1}{2} d^2 \rho_{\Psi} \nu \frac{1}{(\Psi-1)!} \left(\frac{E}{RT} \right)^{\Psi-1} e^{-(\Psi-1)} \quad (1.45)$$

и

$$E = E_0 - (\Psi - 1) RT \quad (1.46)$$

где E_0 — общая энергия активации.

Предполагается, что E_0 не зависит от температуры, тогда как E и D_0 могут зависеть. Оценки Ψ для диффузии газов в полимерах, выполненные по температурной зависимости энергии активации^{46, 47}, показали, что Ψ равно 4—14.

Дальнейшее развитие теория зон активации получила в работах^{48, 49}. Показано⁴⁹, что пренебрежение низшими членами в сумме уравнения (1.44) не обосновано. На основании анализа обширного экспериментального материала делается вывод о том, что энергия активации должна определяться не только объемом диффундирующих молекул, но и молекулярными свойствами полимерной среды. С этой целью предложена простая модель диффузионного процесса.

1. Активированное состояние представляют в виде двух полимерных цепей, раздвинутых на расстояние, достаточное для прохождения молекулы.

2. Энергия активации состоит из двух составляющих: межмолекулярной и внутримолекулярной. Первая является следствием отталкивания согнутых полимерных цепей от их соседей при образовании дырки и численно равна произведению внутреннего давления на объем дырки. Вторая возникает в результате сопротивления молекулярных цепей изменению формы — изгибанию молекулы. Изменение формы макромолекул обусловлено поворотом сегментов цепей от их равновесного положения, т. е. определяется легкостью вращения по ординарным связям.

3. Молекулярное движение, приводящее к активированному состоянию, включает поворот каждого сегмента, которому препятствует потенциал торможения. Поэтому возникающие напряжения распространяются по всему сегменту.

4. Количество степеней свободы, участвующих в процессе активации, пропорционально длине сегмента.

5. Вероятность того, что Ψ степеней свободы, приходящихся на сегмент, будут кооперироваться $\rho_{\Psi} = (1/m)\Psi$ (здесь m — предполагают равной двум), поскольку крутильные колебания происходят по двум направлениям.

Выведенные с помощью такой модели количественные соотношения были использованы для описания опытных данных по диффузии органических растворите-

лей в полиэтилене. При этом были получены параметры, удовлетворительно согласующиеся с принятыми в литературе⁵⁰.

Таким образом, согласно уравнениям (1.41—1.46), коэффициент диффузии является экспоненциальной функцией температуры, и, следовательно, в координатах $\lg D - 1/T$ должна получаться прямая, тангенс угла наклона которой определяется величиной энергии активации. Однако во многих случаях в полимерах, даже находящихся в одном физическом состоянии, в этих координатах экспериментальные точки образуют выпуклые кривые^{14, 40, 51}. Тем не менее, оцениваемая по уравнению (1.41), кажущаяся энергия активации является важным параметром для понимания механизма диффузии в тех или иных системах. Согласно рассмотренным выше моделям активированной диффузии, энергия активации связана с работой, требуемой для образования дырки нужных размеров против когезионных сил полимерной среды и энергией, необходимой для преодоления молекулой межмолекулярного взаимодействия с окружающей средой. При этом количество энергии, необходимое для осуществления элементарного акта диффузии, должно возрастать с ростом размеров диффундирующих молекул. Сопоставление энергии активации с величиной когезионной прочности связей полимеров, размерами диффундирующих молекул и теплотой растворения полимеров в соответствующих растворителях (таб. 1, 2) указывает на качественное согласие теоретических предположений и экспериментальных результатов. Следует также отметить близость энергии активации диффузии с энергией активации вязкого течения полимеров^{14, 52}. Это позволило ряду авторов высказать предположение о качественной идентичности элементарных актов диффузии и вязкого течения^{53, 55, 106}.

В отличие от описанных выше теорий, рассматривающих диффузию как активационный процесс, теория свободного объема основывается на безактивационной модели элементарного акта диффузии. В основе этой модели лежит предположение о том, что появление микрополости вблизи диффундирующей молекулы не требует затрат энергии, поскольку присущий полимерной диффузионной среде свободный объем непрерывно перераспределяется между различными областями про-

Таблица 1. Энергия активации диффузии и тепловой эффект растворения полимеров

Полимер	Растворитель	E (при $\phi_1=0,3$), ккал/моль	ΔH , кал/г
Полиизобутилен	Изооктан	4,0	0
	Циклогексан	4,8	0,16
	<i>n</i> -Гептан	5,3	—
	Четыреххлористый углерод	6,1	0,97
	Толуол	10,0	2,09
	Бензол	14,0	—
Полнстирол	Этилбензол	4,8	—4,4
	Толуол	5,2	—4,32
	Бензол	5,8	—4,0
	Ксилол	6,2	—3,52
	Этилацетат	8,3	—3,20

Таблица 2. Энергия активации диффузии и межмолекулярное взаимодействие в полимерах⁵⁹

Полимер	Параметр растворимости ⁶⁰ , (кал/см ³) ^{1/2}	E^* (при $\phi_1=0$), ккал/моль
Натуральный каучук	8,1	10,4
Полиизобутилен	7,9	16,0
Полнстирол	8,83	19,0
Поливинилацетат	9,4	20,2
Поливинилхлорид	9,57	22,0
Полиамид	13,6	24,4

* Усредненные значения.

странства. Поэтому отпадает необходимость в введении понятия энергии активации диффузии^{35, 36}. Возможность перемещения молекулы в этом случае связывают с вероятностью $P(\gamma^*)$ появления вблизи от нее дырки необходимых размеров v^*

$$m = AP(v^*) \quad (1.47)$$

где A — постоянная; m — подвижность молекулы.

Согласно Эйнштейну, m обратно пропорциональна коэффициенту трения молекулы f_1 . В работе³⁵ пока-

зано, что вероятность обнаружить дырку, размеры которой будут превышать некоторое критическое значение, определяется выражением

$$P(v^*) = \exp\left(-\frac{B}{\Psi}\right) \quad (1.48)$$

где Ψ — доля свободного объема диффузионной среды³⁴; B — минимальный размер дырки, необходимый для перемещения диффундирующей молекулы.

Подставляя выражение (1.47) в уравнение (1.48), получаем

$$m = A \exp\left(-\frac{B}{\Psi}\right) \quad (1.49)$$

Согласно общепринятому определению, подвижность диффундирующей молекулы связана с коэффициентом диффузии выражением

$$D = RTm \quad (1.50)$$

Комбинируя уравнения (1.49) и (1.50), находим

$$D = RTA \exp\left(-\frac{B}{\Psi}\right) \quad (1.51)$$

Это уравнение неудобно для практического использования, так как в него входит неизвестная величина A . Чтобы исключить величину A , вводят понятие некоторого стандартного состояния системы, которое характеризуется определенными значениями $\Psi(0)$ и $D(0)$:

$$D(0) = RTA \exp\left(-\frac{B}{\Psi(0)}\right) \quad (1.52)$$

Решая совместно уравнения (1.51) и (1.52), получаем

$$\lg \frac{D}{D(0)} = \frac{B}{2,3} \left(\frac{1}{\Psi(0)} - \frac{1}{\Psi} \right) \quad (1.53)$$

В общем случае свободный объем диффузионной среды является функцией температуры, состава, давления⁵³. При постоянных концентрации $\phi_1 = 0$ (уравнение сохранил свою форму и при других ϕ_1 , не равных 0) и давлении изменение Ψ с температурой при $T > T_c$ описывается соотношением

$$\Psi = \Psi_c + \Delta\kappa (T - T_c) \quad (1.54)$$

где $\Delta\alpha$ — разность коэффициентов теплового расширения полимеров выше и ниже температуры стеклования; для большинства полимеров $\Delta\alpha = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{C}$; $\Psi = 0,025 \pm 0,003$ ⁶¹.

Подставляя выражение (1.54) в уравнение (1.53), получаем окончательно

$$\lg \frac{D(T)}{D(T_c)} = \frac{B}{2,3\Psi_c} \frac{\Delta\alpha(T - T_c)}{\Psi_c + \Delta\alpha(T - T_c)} \quad (1.55)$$

Для обработки экспериментальных данных и нахождения параметров уравнения (1.55), его обычно представляют в форме

$$\frac{1}{\lg \frac{D(T)}{D(T_c)}} = \frac{2,3\Psi_c}{B} + \frac{2,3\Psi_c^2}{\Delta\alpha B} \frac{1}{T - T_c}$$

Обработка с помощью этого уравнения многочисленных экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах^{24, 51, 58, 62, 63} показала, что оно удовлетворительно описывает относительное изменение коэффициента диффузии с температурой.

Зависимость коэффициента диффузии от состава системы

Изменение коэффициента диффузии с концентрацией не является специфической особенностью системы полимер — растворитель. Такая зависимость присуща всем бинарным системам, компоненты которых отличаются по своим физико-химическим свойствам. Особенность систем полимер — растворитель заключается в количественном изменении коэффициента диффузии с концентрацией. Если в растворах низкомолекулярных жидкостей коэффициент взаимодиффузии изменяется в 2—4 раза при изменении состава на 100%, то в системах полимер — растворитель изменение состава на 10% приводит к изменению коэффициента диффузии в 1000 и более раз⁶⁴.

Этой проблеме посвящено довольно большое число работ. Наиболее полно исследована зависимость коэффициентов диффузии от концентрации в крайних областях составов: разбавленных растворах высокополимеров и почти «чистых» полимерах.

Внимание к диффузии в разбавленных растворах полимеров обусловлено большой ценностью информации которую дает этот метод для установления размеров, формы и гидродинамического поведения отдельных молекул в растворе¹³. В ранних работах⁶⁵⁻⁶⁷ установлена практически линейная зависимость коэффициента диффузии от концентрации. Отклонение от нее наблюдали только для полимеров с небольшим молекулярным весом. В некоторых системах коэффициент диффузии с ростом концентрации увеличивается, в других — уменьшается. Установлено влияние молекулярного веса на концентрационную зависимость коэффициента диффузии. Чем больше молекулярный вес полимера, тем более резко выражена эта зависимость. Последующие работы¹³ установили более сложный характер явления. Кривая изменения коэффициента диффузии от концентрации имеет S-образную форму. В идеальном растворителе (изопропанол) коэффициент диффузии полибутилметакрилата не зависит от концентрации. Коэффициенты диффузии различных фракций одного и того же полимера, экстраполированные к нулевой концентрации высокомолекулярного компонента, уменьшаются с увеличением молекулярного веса. Для полимеров с молекулярным весом 10^5 — 10^6 значение коэффициента диффузии имеет порядок 10^{-7} см²/с.

Изменение коэффициента диффузии полимера с увеличением концентрации в этой области составов бинарной системы объясняют влиянием двух факторов: термодинамического и гидродинамического. Первый обусловлен относительной свободой движения отдельных сегментов цепи. Второй связан с увеличением трения молекул. Уравнение Эйнштейна в этом случае записывается в виде

$$D = \frac{kT(1 + 2A_2Mc + \dots)}{f_0(1 + K_Dc)} = D_0(1 + K_Dc) \quad (1.56)$$

где A_2 — второй вириальный коэффициент; f_0 — коэффициент трения при бесконечном разбавлении; K_D — постоянная.

Многочисленные исследования посвящены изучению диффузии в области больших содержаний полимера. За исключением систем этилцеллюлоза — вода⁶⁸, полиэтилен — вода⁶⁹, полистирол — вода⁷⁰, коэффициент диффузии возрастает при увеличении концентрации.

По характеру изменения коэффициента диффузии с концентрацией полимерные системы можно разделить на три группы. В первой — коэффициент диффузии изменяется в 3—5 раз (натуральный каучук — полибутадиен — полидиметилсилоксан — растворители^{51, 71–73}), во

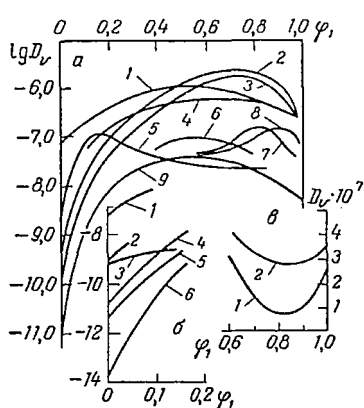


Рис. 1. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава системы полимер — растворитель (ϕ — объемная доля растворителя):

а: 1 — натуральный каучук — бензол, 25 °C⁷¹; 2 — полиизобутилен — толуол, 20 °C⁵⁵; 3 — полиизобутилен — ксилол, 20 °C⁵⁵; 4 — полиизобутилен — додекан, 20 °C⁵⁵; 5 — этилцеллюлоза — стирол, 50 °C⁸²; 6 — ацетат целлюлозы — ацетон⁸¹; 7 — ацетат целлюлозы — хлороформ⁸⁷; 8 — ацетат целлюлозы — хлористый метилен, 25 °C⁸⁷; 9 — поливинилхлорид — дихлорэтан, 25 °C⁵⁶; б: 1 — натуральный каучук — бензол, 25 °C⁷¹; 2 — кератин — вода, 35 °C⁹⁰; 3 — полиэтилен — гексан, 30 °C⁸³; 4 — целлюлоза — вода, 15 °C⁹¹; 5 — поливинилацетат — ацетон, 40 °C⁸⁶; 6 — поливинилацетат — пропанол, 40 °C⁸⁶; в: 1 — полистирол — циклогексан, 28 °C; 2 — полистирол — циклогексан, 40 °C⁹⁵.

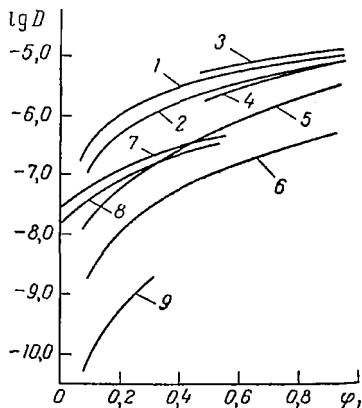


Рис. 2. Зависимость относительного коэффициента диффузии D_1 и коэффициента самодиффузии D_1^* растворителя от состава системы полимер — растворитель:

1 — полиизобутилен — гексан (D_1), 20 °C⁵⁵; 2 — полиизобутилен — октан (D_1), 20 °C⁵⁵; 3 — полиизобутилен — гексан (D_1^*), 25 °C⁹²; 4 — полиизобутилен — октан, 25 °C⁹²; 5 — полиизобутилен — декалин (D_1), 20 °C⁵⁵; 6 — полистирол — декалин (D_1), 20 °C⁵⁸; 7 — натуральный каучук — гексадекан (D^*), 25 °C⁵¹; 8 — натуральный каучук — дифенилэтан (D^*), 25 °C⁵¹; 9 — полнамид — вода (D_1), 35 °C⁹³.

второй группе — в 30 — 40 раз (полиизобутилен — полиметакрилат — растворители^{55, 59, 74}) и, наконец, к третьей относятся системы, в которых такое же изменение концентрации (на 10%) приводит к изменению скорости диффузии в 500—1000 раз (рис. 1). Последнюю группу составляют полярные и стеклообразные полимеры: поливинилацетат⁷⁵, полистирол^{58, 78}, поливинилхло-

рид⁵⁸, полиамид^{77, 78} и др. В пределах одного полимера быстрота возрастания коэффициента диффузии с увеличением концентрации зависит от природы растворителя. В этилцеллюлозе^{68, 79} наиболее сильно изменяется коэффициент D дихлорэтана и бензола, менее — ацетона и бутанола и для метанола D почти не зависит от концентрации. В поливинилацетате⁷⁵ D хлористого аллила изменяется сильнее, чем пропиламина, а в полиамиде⁷⁷ D воды больше, чем D спиртов.

Для описания этой зависимости наиболее часто пользуются эмпирическим уравнением

$$D = D_{c_1=0} e^{\alpha c_1} \quad (1.57)$$

где α — постоянная; $D_{c_1=0}$ — коэффициент диффузии, экстраполированный к нулевой концентрации растворителя. (Концентрацию в этом уравнении выражают в любых удобных единицах.)

Из уравнения (1.57), как частный случай, может быть получено уравнение⁸⁰

$$D = D_{c_1=0} (1 + bc_1) \quad (1.58)$$

или уравнение⁸¹

$$D = \frac{D_{c_1=0}}{(1 - \gamma c_1)^2} \quad (1.59)$$

В узкой области концентраций $\varphi_1 < 0,2$, где φ_1 — объемная доля низкомолекулярного вещества, уравнения (1.57) — (1.59) в одинаковой степени удовлетворительно описывают опытные данные. К этим же областям концентраций применимо и уравнение⁸²

$$\lg D = A - BC_1^{1/2} \quad (1.60)$$

Коэффициент α в уравнении (1.57) зависит от природы растворителя. Для систем поливинилацетат — растворители установлено⁷⁵, что чем больше константа Флори — Хаггинса χ , тем больше α . Однако в системе полиизобутилен — углеводороды соотношение между α -и χ обратное. В полиэтилене⁸³, гуттаперче⁸⁴ и полипропилене⁸⁵ с увеличением степени кристалличности α возрастает. Повышение температуры ослабляет этот эффект. В системе этилцеллюлоза — растворители α не зависит от температуры.

В общем случае линейное соотношение между $\lg D$ и c_1 скорее исключение, чем правило⁵⁸. Большей частью

экспериментальные кривые даже в узких областях концентраций выпуклы.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные, полученные для полимерных систем в широкой области концентраций. Для большинства исследованных полимеров кривые «коэффициент взаимодиффузии — состав» проходят через максимум^{55, 58, 62, 71, 72}. При этом высота и положение максимума зависят от природы компонентов. В системе натуральный каучук — бензол⁷¹ и поливинилацетат — алкилацетаты⁸⁸ максимум сдвинут в сторону ординаты, соответствующей чистому растворителю. В системе ацетат целлюлозы — ацетон, хлороформ и хлористый метилен⁸⁷ положения максимума соответственно равны 0,5; 0,8; 0,9 φ_1 . Высота максимума тем меньше, чем больше размер диффундирующей молекулы. В системах полиизобутилен — растворители⁵⁵ при переходе от гексана к додекану наблюдается десятикратное уменьшение высоты максимума, а в системе полиизобутилен — олигомер этилена с молекулярным весом 2000 максимум на концентрационной зависимости коэффициента взаимодиффузии отсутствует⁸⁸.

Коэффициент взаимодиффузии наиболее резко изменяется в области малых концентраций 0,0—0,3 φ_1 . В средней области концентраций его изменения сравнительно невелики. Для большинства систем кривые $\lg D_v - \varphi_1$ при $\varphi_1 \rightarrow 1$ экстраполируются к величинам порядка 10^{-7} см²/с — коэффициентам диффузии в предельно разбавленных растворах полимеров¹³. При небольших концентрациях коэффициенты диффузии и коэффициенты самодиффузии совпадают.

Относительные коэффициенты диффузии и коэффициенты самодиффузии, концентрационные зависимости которых для многих систем представлены на рис. 2, монотонно возрастают по мере увеличения концентрации низкомолекулярного компонента. При $\varphi_1 \rightarrow 1$ кривые $\lg D_1 - \varphi_1$ экстраполируются к величинам порядка $10^{-5} - 10^{-6}$ см²/с — коэффициентам самодиффузии чистых растворителей^{58, 59, 93}.

Энергия активации диффузии с увеличением концентрации монотонно убывает, приближаясь по мере увеличения содержания растворителя к энергии активации вязкого течения чистого растворителя. В редких случаях энергия активации проходит через максимум⁹⁴.

Для некоторых систем (полистирол — циклогексан⁹⁵, полистирол — бутилацетат⁹⁶, полибутадиен — дигептилфталат⁹⁷) коэффициент взаимодиффузии изменяется по кривым с минимумом. Положение минимума резко смещено в сторону ординаты растворителя и наблюдается в области температур, близких к фазовому расщеплению системы⁹⁵. С повышением температуры по мере удаления от критических температур минимум вырождается и кривые $\lg D_1 - \varphi_1$ приобретают обычный вид.

В общем случае анализировать концентрационную зависимость коэффициентов взаимодиффузии следует в соответствии с уравнением (1.38). Однако для большинства систем основной вклад в концентрационную зависимость kT/f_1 вносит фактор подвижности, тогда как термодинамическая поправка коэффициента диффузии приобретает существенное значение лишь вблизи критических точек фазового превращения бинарных систем. Поэтому основное внимание в разработанных в настоящее время теориях концентрационной зависимости коэффициента диффузии уделено лишь первому члену уравнения (1.38).

Теоретическое обоснование концентрационной зависимости коэффициента диффузии можно свести к следующему.

1. При увеличении концентрации растворителя уменьшается энергия, необходимая для образования дырки нужных размеров, так как молекулярные контакты полимер — полимер и полимер — растворитель неравноценны⁹⁸. Доля более лабильных контактов полимер — растворитель возрастает пропорционально концентрации растворителя.

2. Подвижность молекул диффузионной среды зависит от величины свободного объема, который изменяется с изменением состава системы.

Если энергия образования дырки линейно уменьшается с концентрацией^{71, 75, 76}

$$E = E_{c_1=0} - \alpha RT c_1 \quad (1.61)$$

тогда из соотношения (1.61) легко получить уравнение (1.57), в котором α является мерой снижения молекулярного взаимодействия между сегментами цепей в присутствии растворителя. Постоянная α равна $(E_{c_1=0} - E)/RT$

и определяет пластифицирующее действие растворителя⁹⁹.

Если записать энергию образования дырок равной

$$E = \frac{N_S - kN_e}{N_e + S} \quad (1.62)$$

(здесь N_S — число связей между макромолекулами; N_e — число молекул пластификатора; k и S — постоянные), то, переходя к концентрации, получим¹⁰⁰

$$D = D_{c_1=0} \exp \left[- \frac{F(1 - c_1)kc_1}{c_1 + S'} \right] \quad (1.63)$$

где F , S' — постоянные.

В работе¹⁰¹ предполагается, что энергия образования дырок является экспоненциальной функцией концентрации

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} = \exp(-\beta'\varphi_1) \quad (1.64)$$

где β' — постоянная; ε_1 и ε_0 — энергии образования дырок соответственно при $\varphi_1 = 1$ и $\varphi_1 = 0$.

Поскольку $\lg D \approx \varepsilon$, получаем

$$\lg D = \lg D_{\varphi_1=0} + (\lg D_{\varphi_1=1} - \lg D_{\varphi_1=0}) \frac{1 - e^{-\beta'\varphi_1}}{1 - e^{-\beta'}} \quad (1.65)$$

Уравнение (1.65) было использовано для описания изменения коэффициента взаимодиффузии в системах поливинилацетат — растворители, полистирол — растворители, полиизобутилен — растворители, натуральный каучук — растворители^{55, 59}. Рассчитанные и опытные данные в пределах одного физического состояния полимера находятся в удовлетворительном согласии. Значение β' изменяется от 0,5 до 3.

В соответствии с теорией свободного объема³⁵, предполагая, что доля свободного объема в системе полимер — растворитель — величина аддитивная

$$\Psi = \Psi_1\varphi_1 + \Psi_2\varphi_2 = \Psi_2 + \beta\varphi_1 \quad (1.66)$$

(где Ψ_1 и Ψ_2 — доля свободного объема растворителя и полимера соответственно, $\beta = \Psi_1 - \Psi_2$) можно записать

$$\lg \frac{D}{D(0)} = \frac{B}{2,3} \left[\frac{1}{\Psi(0)} - \frac{1}{\Psi_2 + \beta\varphi_1} \right] \quad (1.67)$$

Выбирая в качестве стандартного состояния чистый полимер при температуре T , можно уравнение переписать в окончательной форме

$$\lg \frac{D}{D_{2,0}} = \frac{B}{2,3\Psi_2} \frac{\beta\varphi_1}{\Psi_2 + \beta\varphi_1} \quad (1.68)$$

Это известное уравнение Фуджиты¹². В последнее время наряду с такой формой записи уравнения стали применять его в иной форме, выбирая в качестве стандартного состояния чистый растворитель^{62, 93}:

$$\lg \frac{D}{D_{1,0}} = \frac{B}{2,3\Psi_1} \frac{\beta\varphi_2}{\Psi_1 - \beta\varphi_2} \quad (1.69)$$

Замена коэффициента $D_{2,0}$ коэффициентом $D_{1,0}$ дает возможность определить один из параметров уравнения (1.68) и (1.69) независимым методом, так как коэффициенты самодиффузии для многих индивидуальных жидкостей измерены, либо могут быть сравнительно легко рассчитаны¹⁰².

Если $\beta\varphi_1/\Psi < 1$, то из выражения (1.68) получается обычная экспоненциальная зависимость. Уравнения (1.69) и (1.68) удовлетворительно описывают кривые $\lg D_1 - \varphi_1$ практически для всех исследованных в настоящее время систем полимер — растворитель. При этом вычисленные из диффузионных измерений параметры уравнения B , β , Ψ_2 находятся в удовлетворительном согласии с принятыми в литературе.

Модель свободного объема была также использована при выводе уравнений (1.70)¹⁰³ и (1.71)¹⁰⁴

$$\lg D = \lg D_{0,2} + \alpha\varphi_1 + \beta\varphi_1^2 \quad (1.70)$$

где α и β — постоянные.

$$D = R \left\{ 1 + e \left[\frac{A}{B(1 + \beta\varphi_1)^{1/2}} - B(1 + \beta\varphi_1)^{1/2} \right] \right\} \quad (1.71)$$

где $A = Q/2\beta kT$; $B = V_0/(2\beta kT)^{1/2}$; e — площадь под кривой Гаусса; R — коэффициент пропорциональности; V_0 — свободный объем, занимаемый группой сегментов в начальном состоянии; Q — свободный объем, занимаемый группой сегментов в конечном состоянии.

Некоторые авторы¹⁰⁵ полагают, что для обоснования концентрационной зависимости коэффициента диффузии необходимо пользоваться не концентрацией, а

активностью и поэтому уравнение Фика должно быть записано в виде

$$J = - D_{c_1=0} \frac{\partial [\gamma(c) c]}{\partial x}$$

Таким образом, зависимость $D - c$ выражается уравнением

$$D(c) = D_{c=0} \frac{d [\gamma(c) c]}{dc}$$

или

$$c\gamma(c) = \int_0^c \frac{D(c)}{D_{c_1=0}} dc$$

Подставляя это соотношение в уравнение (1.57) и интегрируя его, получим

$$\gamma(c) = \frac{1}{\alpha c_1} (e^{\alpha c_1} - 1)$$

Из этого выражения может быть определен кинетический коэффициент активности при любых концентрациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lamb H., Hydrodynamics. Cambridge University Press, 1932.
2. Crank J., The Mathematics of Diffusion. Oxford University Press, 1956. 366 p.
3. Карслоу Г., Эгер Д. Теплопроводность твердых тел. М., «Наука», 1964. 473 с.
4. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., Издательство литературы, 1948. 502 с.
5. Чесунов В. М., Васенин Р. М., Высокомол. соед., 9, 2067 (1967).
6. Васенин Р. М., Высокомол. соед., 6, 624 (1964).
7. Михайлов М. М. Влагопроницаемость органических диэлектриков. М., Госэнергоиздат, 1960. 124 с.
8. Jost W., Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung, Darmstadt, 1957. 176 p.
9. Wagner C., J. Chem. Phys., 18, 1229 (1950); Хауффел К. Реакция в твердых телах и на их поверхности. М., Издательство литературы, 1962. 412 с.
10. Fujita H., J. Coll. Sci., 9, 269 (1961).
11. Tsang T., J. Appl. Phys., 32, 1518 (1961).
12. Fujita H., Fortsch. Hochpolymer. Fort., № 3, 1 (1961).
13. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., «Наука», 1964. См. с. 242.
14. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., «Мир», 1968, См. с. 229.
15. Matano C., Japan J. Phys., 8, 109 (1933).

16. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердом состоянии. М., Физматгиз, 1960. 534 с.
17. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. М., Физматгиз, 1961. См. с. 128.
18. Sauer P., Freise V., Z. Elektrochem., 66, 353 (1962).
19. Wagner C., Acta Metallurg., 17, 99 (1969).
20. Чалых А. Е., Васенин Р. М. Научные труды МТИЛП, сб. 30, 1965. См. с. 200.
21. «Diffusion in Polymers». Ed. J. Crank, H. Park, L. — N. Y., Acad. Press, 1968. 368 p.
22. Кпарре W., Kunststoffe, 52, 387 (1962).
23. Васенин Р. М., Чалых А. Е., Коробко В. И., Высокомол. соед., 7, 600 (1965).
24. Moore R. S., Ferry J. D., J. Phys. Chem., 66, 2699 (1962).
25. Васенин Р. М. Научные труды МТИЛП. Сб. 31. 1965. См. с. 98.
26. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М., «Мир», 1967. См. с. 295.
27. Kirkwood J. G. et al., J. Chem. Phys., 33, 1505 (1960).
28. Veerman R. J., J. Phys. Chem., 65, 1961 (1961).
29. Bennett C. O., Chem. Eng. Sci., 9, 45 (1958).
30. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М., «Мир», 1964. См. с. 194.
31. Эйнштейн А., Смолуховский М.. Броуновское движение. М., ОНТИ, 1934. 96 с.
32. Слоним Я. И., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., «Химия», 1966. 339 с.
33. Чалых А. Е., Васенин Р. М., ДАН СССР, 161, 1146 (1965).
34. Howard R. N., J. Macromol. Sci., Rev. macromol. Chem., C4 (2), 191 (1970).
35. Cohen M. H., Turnbull D., J. Chem. Phys., 31, 1164 (1959).
36. Buesche F., J. Chem. Phys., 36, 2940 (1962).
37. Васенин В. М., Высокомол. соед., 3, 1220 (1963).
38. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945. См. с. 189.
39. Терлецкий Н. П. Статистическая физика. М., «Высшая школа», 1966. 229 с.
40. Рыскин Г. Я., Ж. техн. физ., 25, 458 (1955).
41. Collims F. C., J. Chem. Phys., 23, 398 (1957).
42. McLanaghan E., Trans. Faraday Soc., 55, 28 (1959).
43. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Издательский, 1948. См. с. 485.
44. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 38, 322 (1942).
45. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 39, 48, 59, 237 (1943).
46. Amerongen G. T., J. Polymer Sci., 5, 307 (1950).
47. Barrer R. M., Skirrow G., J. Polymer Sci., 3, 599 (1948).
48. Brandt W., J. Appl. Polymer Sci., 7, 1919 (1963).
49. Di Benedetto A. T., J. Polymer Sci., A1, 3477 (1963).
50. Michaels A. E., Bixler H., J. Polymer Sci., 50, 393 (1961); A1, 895 (1963).
51. Wong C. P., Schrag J. L., Ferry J. D., J. Polymer Sci., pt. A-2, 8, 891 (1970).

52. Васенин Р. М., Чалых А. Е., Высокомол. соед., 8, 2091 (1966).
53. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., Издатель-лит, 1963. См. с. 314.
54. Bueche F., Castin W., Debye P., J. Chem. Phys., 20, 1956 (1952).
55. Чалых А. Е., Васенин Р. М., Высокомол. соед., 7, 586 (1965).
56. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., Госхимиздат, 1968. См. с. 379.
57. Тагер А. А., Подлесняк А. И., Высокомол. соед., 5, 87 (1963).
58. Чалых А. Е., Васенин Р. М., Высокомол. соед., 8, 1908 (1966).
59. Чалых А. Е., Диссертация, МТИЛП, 1965.
60. Schechan C. J., Bisio A. L., Rubb. Chem. a. Technol., 39, 149 (1966).
61. Kanig G., Koll.-Z. u. Z. Polymer, 233, 829 (1969).
62. Орлова С. П., Васенин Р. М., Чалых А. Е., Высокомол. соед., A10, 1778 (1968).
63. Чалых А. Е., Васенин Р. М., Коробко В. И., Высокомол. соед., A13, 629 (1971).
64. Васенин Р. М., Ж. физ. хим., 43, 1201 (1969).
65. Sinyer S. J., J. Chem. Phys., 15, 341 (1947).
66. Schick A. F., Singer S. J., J. Phys. a. Colloid. Sci., 54, 1028 (1950).
67. Цветков В. Н., ДАН СССР, 81, 383 (1951).
68. Barrer R. M., Barrie J. A., J. Polymer Sci., 27, 177 (1958).
69. Morgan P. W., Ind. Eng. Chem., 45, 2296 (1953).
70. Barrie J. A., Machin D., J. macromol. Sci., Physics, B3, 623 (1969).
71. Hayes M. J., Park G. S., Trans. Faraday Soc., 51, 116 (1956).
72. Орлова С. П., Васенин Р. М., Чалых А. Е., Высокомол. соед., A9, 1739 (1967).
73. Mozisec M., J. I. R. I., 5, № 1, 31 (1971).
74. Fujita H., Kishimoto A., Matsumoto K., Trans. Faraday Soc., 56, 424 (1960).
75. Kokes R. J., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., 75, 6142 (1953).
76. Park G. S., Trans. Faraday Soc., 48, 11 (1952).
77. Васенин Р. М., Чернова И. В., Высокомол. соед., 6, 1763 (1964).
78. Чернова И. В., Диссертация, МТИЛП, 1967.
79. Arsis M. J., Chalykh A. E. et al., Europ. Polymer J., 8, 613 (1972).
80. Aitken A., Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 51, 116 (1955).
81. Fujita H., Kishimoto A., Textil. Res. J., 23, 59 (1953).
82. Boyer R. F., J. Appl. Phys., 20, 540 (1949).
83. Rogers C. R., Stannet V., Szwarc M., J. Polymer Sci., 45, 61 (1960).
84. Щипачева Н. А., Орлова С. П., Чалых А. Е., Васенин Р. М., Высокомол. соед., A14, № 5, 1132 (1972).
85. Орлова С. П. Диссертация, МТИЛП, 1967.

86. Hutchern A. T., Kokes R. J., Hoard J. L., Long F. A., J. Chem. Phys., 20, 1932 (1952).
87. Crank J., Robinson C., Proc. Roy. Soc., A204, 549 (1951).
88. Громов В. К., Диссертация, МИТХТ, 1966.
89. Vanderkoei N. N., Long H. W., Meck N. A., J. Polymer Sci., 56, 57 (1962).
90. Watt I. C., Textil. Res., 30, 644 (1960).
91. Newns A. C., Trans. Faraday Soc., 52, 1533 (1956).
92. Цветков В. Н., ДАН СССР, 88, 49 (1953); 93, 323 (1954).
93. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Николаев Б. А., Фоканов В. П., Высокомол. соед., A13, 643 (1971).
94. Barrer R. M., Barrie J. A., J. Polymer Sci., 28, 377 (1958).
95. Renage G., Ernst O., Koll.-Z. u. Z. Polymer, 197, № 1/2, 64 (1964).
96. Überreiter K., Kirchen P., Macromol. Chem., 87, 32 (1965).
97. Чалых А. Е., Титкова Л. В., Малкин А. Я., Древалъ В. Е., Высокомол. соед., A15, 1940 (1973).
98. Кобеко П. П. Аморфные вещества. Изд. АН СССР, 1962.
99. McCall D. W., Schlichten W. P., J. Am. Chem. Soc., 80, 1861 (1958).
100. Hellwege K. H., Кпарре W., Loge D., Koll.-Z., 179, 40 (1961).
101. Васенин Р. М., Высокомол. соед., 2, 851 (1960).
102. Панченков Г. М., Борисенко Н. Н., Ерченко В. В., Ж. физ. хим., 44, 2863 (1970).
103. Wilkens J., Long F. A., Trans. Faraday Soc., 53, 1146 (1957).
104. Mears P., J. Polymer Sci., 27, 391 (1958).
105. Kuppers J. R., Reid C. E., J. Appl. Polymer Sci., 4, 124 (1960).
106. Frisch H. L., Klempner D., Kwei T. K., Macromolecules, 4, № 2, 237 (1971).
107. Stern S. A., J. Polymer Sci., pt. A-2, 6, 1931 (1968).

СОРБЦИЯ ГАЗОВ И ПАРОВ ПОЛИМЕРАМИ

Растворимость газов и паров в полимерах характеризуется коэффициентом растворимости, представляющим собой число см^3 газа или пара (при нормальных условиях), растворимых в 1 см^3 полимера при парциальном давлении 1 атм и температуре определения. Коэффициент растворимости выражается в $\text{см}^3 \text{ газа} / (\text{см}^3 \text{ полимера} \cdot \text{атм})$. При определении растворимости жидкостей или твердых тел в полимерах растворимость выражают в $\text{г}/\text{см}^3$ или $\text{г}/\text{г}$. Равновесная концентрация газа c в полимере является функцией парциального давления p газа, согласно выражению

$$c = \sigma_{p, T} p \quad (2.1)$$

где $\sigma_{p, T}$ — коэффициент растворимости, зависящий в общем случае от парциального давления p и температуры T .

При низких давлениях или повышенных температурах значение σ не зависит от p , и, следовательно, выражение (2.1) можно рассматривать как аналогичное закону Генри¹.

Значение коэффициента растворимости определяется свойствами полимера и газа и характеризует бинарную систему полимер — газ. Коэффициенты растворимости постоянных газов представляют величины одного порядка для жидкостей и эластомеров. Числовые значения некоторых коэффициентов растворимости газов в полимерах приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что основное влияние на коэффициент растворимости газов в полимерах оказывает природа газа, но не природа полимера.

Растворимость газов в аморфных полимерах при температурах выше T_g может рассматриваться аналогично растворимости газов в органических жидкостях. Известно, что растворимость в жидкостях повышается с

Таблица 3. Коэффициент растворимости σ газов в полимерах при 25 °С [см³/(см³ · атм)]

Полимер	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃	SO ₂
Натуральный каучук ⁵	0,011	0,037	0,055	0,112	0,90	6,9	23,6
Бутадиен-стирольный сополимер (СКС-30) ⁵	—	0,031	0,048	0,94	0,92	8,1	17,2
Бутадиен-акрилонитрильный сополимер ⁵ СКН-27	0,0080	0,27	0,032	0,68	1,24	13,5	48,0
СКН-39 ⁵	0,0066	0,022	0,028	0,054	1,49	—	—
Полихлоропрен (неопрен G) ⁵	—	0,026	0,036	0,075	0,83	8,8	18,1
Полиизобутилен ⁵	0,011	0,036	0,055	0,122	0,68	1,25	3,6
Полидиметилсилоксан ⁵	—	0,047	0,081	0,126	0,43	—	—
Полиэтилен (аморфный) ⁷	0,012	—	0,041	0,077	—	—	—

увеличением критической температуры газа ², как то следует из закона Рауля. Аналогичная зависимость наблюдается и при растворении газов в полимерах ^{3, 4}. Коэффициент растворимости σ газов и паров в каучуке (НК) критические температуры T_K и температуры кипения T_B газов и паров связаны соотношениями ^{5, 6}

$$\lg \sigma = -21 + 0,0074T_K \quad (2.2)$$

$$\lg \sigma = -21 + 0,0123T_B$$

На рис. 3 сопоставлены коэффициенты растворимости некоторых газов в натуральном каучуке с их критическими температурами, причем полученная зависимость, согласно выражению (2.2) имеет линейный характер.

Джи ¹³ предложил полуэмпирическое выражение, устанавливающее зависимость между логарифмом коэффициента растворимости и температурой конденсации газа T_q

$$-\lg \sigma = 4,5 + \mu - 10T_q/T \quad (2.3)$$

Экспериментально удалось установить, что значение постоянной μ изменяется в сравнительно узких пределах.

Другое эмпирическое соотношение, найденное Майкелсом и Бикслером ³⁷, устанавливает связь между растворимостью газа σ в аморфном полиэтилене и силовой постоянной потенциального поля e/\bar{k} , вычисляемой по

уравнению Леннарда — Джонса

$$\ln S_2 \bar{V}_1 = 0,026 \varepsilon / \bar{k} - (1 + \mu_1) \quad (2.4)$$

где \bar{V}_1 — парциальный мольный объем газа в полиэтилене; μ_1 — параметр взаимодействия в теории растворов Флори — Хаггинса; ε — минимальное значение потенциальной энергии, соответствующей наиболее вероятной энергии взаимодействия между двумя молекулами в конденсированном состоянии.

Силовая постоянная ε / \bar{k} в этом случае позволяет количественно определить растворимость газа.

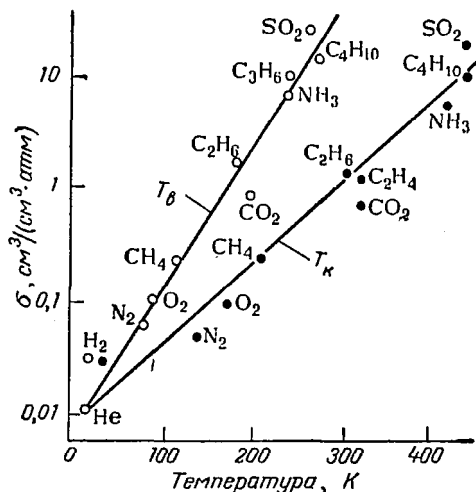


Рис. 3. Зависимость коэффициентов растворимости σ газов в натуральном каучуке от критической температуры (T_k) и температуры кипения (T_b) газов⁵.

Баррер¹⁴ применил методы расчета сорбционных изотерм, разработанные в статистической термодинамике для систем полимер — мономер, к системам полимер — газ. Теоретически вычисленные изотермы сорбции газов в эластомерах при температурах выше критической температуры газов показали хорошее совпадение с экспериментальными результатами. Для низких и средних давлений газов (при условии применимости к системе закона Генри) Баррер предложил уравнение:

$$\frac{V_0}{n_1} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\bar{V}^2} e^{\frac{(-\Delta U + 3/2 RT)}{RT}} \left[1 - \frac{2}{z} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

где $V_0 = \frac{\sigma}{22400}$; σ — коэффициент растворимости газа при $p = 1$ атм и $T = 300$ К; n_1 — число молекул газа в 1 см^3 газовой фазы; z — координационное число, $6 > z > 4$; ν — частота колебаний, $(1-3) \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$; ΔU — теплота растворения газа; m — масса молекулы газа.

Квей и Арнхейм^{15, 16} рассмотрели механизм растворения неполярных газов в полимерах, согласно которому молекулы газа заполняют свободный объем полимера, а взаимодействие полимер — полимер и газ — газ заменяется взаимодействием полимер — газ. Изменение энергии системы для образования связи газ — полимер равно

$$\Delta\omega_{1,2} = \omega_{1,2} - 1/2(\omega_{1,1} + \omega_{2,2}) \quad (2.6)$$

где $\omega_{1,2}$ — энергия связи полимер—газ; $\omega_{1,1}$ — энергия связи полимер—полимер; $\omega_{2,2}$ — энергия связи газ—газ.

$\Delta\omega_{1,2}$ зависит исключительно от свойств полимера. Выражение для энтропии смешения S находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными¹⁵

$$-RT \ln S = -H_p + H^V + RT \ln V_{\text{фр}} - RT \ln (T/273) - RT \quad (2.7)$$

где H^V — мольная теплота конденсации газа при температуре кипения T_b ; H_p — постоянная для данного полимера; $V_{\text{фр}}$ — свободный объем на молекулу газа в газовой фазе.

Влияние структурных особенностей полимерных материалов на растворимость в них газов и паров

Растворимость постоянных газов в аморфных неполярных линейных полимерах при температурах выше T_g можно рассматривать аналогично растворимости газов в органических жидкостях^{22, 23}. При этом следует учитывать лишь абсорбционные процессы, так как адсорбцией на поверхности газ — полимер практически можно пренебречь. Однако усложнение структуры полимеров по сравнению со структурой жидкостей приводит к необходимости внесения существенных поправок в само понятие о растворимости.

Образование кристаллической фазы в частично закристаллизованных полимерах сопровождается значитель-

ным уменьшением значения коэффициентов растворимости по сравнению с исходным аморфным полимером²⁴. Газы и пары растворяются в основном лишь в аморфной части полимера, в связи с чем коэффициент растворимости прямо пропорционален содержанию аморфной фазы (рис. 4)⁷.

Органические стекла характеризуются в ряде случаев наличием субмикроскопических пустот и микротрещин, которые могут заполняться газами²⁰. Такие тела можно рассматривать как своеобразные пористые системы, способные удерживать дополнительные количества газа или

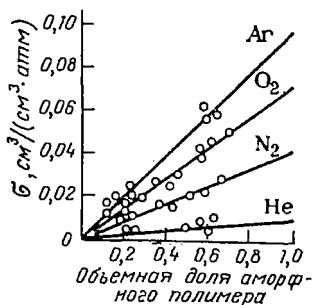


Рис. 4. Влияние содержания аморфной фазы на растворимость газов в полиэтилене⁷.

относительных давлениях пара сопровождаются быстрым возрастанием количества связанного пара с образованием агрегатов молекул низкомолекулярного вещества в полимере.

В некоторых случаях процессы поглощения паров сопровождаются явлением хемосорбции, например поглощение аммиака полиамидами или воды гидратом целлюлозы.

При поглощении газов и паров полимерными материалами с неоднородной структурой не следует называть этот процесс растворением газа, а определять его более общим понятием сорбции газа или пара. Соответственно, следует подразумевать под коэффициентом сорбции общее количество газа или пара, поглощенное весовой или объемной единицей полимерного материала независимо от механизма поглощения.

пара сверх его растворимости за счет внутренней адсорбции на поверхности пустот или возможной капиллярной конденсации паров.

Еще более осложняется вопрос для наполненных полимеров, где газы или пары могут поглощаться частицами наполнителя, за счет адсорбции на несмоченной полимером поверхности или прилипания пузырьков газа к частице наполнителя²¹.

Процессы поглощения паров полимерами при высоких

Зависимость растворимости от температуры

Зависимость коэффициента растворимости σ газов в полимерах от температуры T подчиняется выражению

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2.8)$$

где σ_0 — постоянная; ΔH — кажущаяся теплота растворения газа в полимере.

Теплота растворения ΔH относится к σ , рассматриваемому как Бунзенковский коэффициент растворимости. Если же рассматривать σ как коэффициент растворимости газов по Оствальду, то теплота растворения ΔU будет больше ΔH на член RT

$$\Delta U = \Delta H + RT \quad (2.9)$$

Предэкспоненциальный фактор σ_0 при определении температурной зависимости σ в небольшом температурном интервале и при постоянстве структуры полимера можно считать независимым от температуры. Для большинства систем газ — эластомер ΔH находится в пределах от 0 до 3,0 ккал/моль. Значения ΔH некоторых систем газ — эластомер (в ккал/моль) приведены ниже:

	He	N ₂	O ₂	CO ₂
Полиэтилен (алатон 14)	2,5	1,9	0,6	0,1
Гидрированный полибутадиев	2,4	1,8	0,5	-0,1

В связи с небольшой теплотой растворения газов в полимерах можно считать, что в основном температурная зависимость проницаемости определяется характером изменения коэффициента диффузии с температурой.

Процесс растворения паров и газов в полимерах можно условно разделить на две стадии⁸⁻¹¹ — конденсацию паров на полимере и следующего за ней собственно растворения конденсированного пара в полимере.

Следовательно, можно считать, что ΔH представляет собой сумму мольной теплоты конденсации $\Delta \bar{H}_k$ и парциальной теплоты смешения $\Delta \bar{H}_p$

$$\Delta H = -\Delta \bar{H}_k + \Delta \bar{H}_p \quad (2.10)$$

Зная плотности энергии когезии растворяемого вещества и полимера, можно вычислить величину $\Delta \bar{H}_p$ по

уравнению Гильдебранда²

$$\Delta \bar{H}_p \approx \bar{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 \quad (2.11)$$

где δ_1 и δ_2 — параметры растворимости, представляющие собой квадратные корни из значений плотностей энергии когезии растворимого вещества и полимера; \bar{V}_1 — молекулярный объем растворяющегося вещества; φ_2 — содержание растворителя.

Теплота растворения газа ΔH в каучуке связана с коэффициентом растворимости соотношением¹³:

$$\Delta H \approx -RT(4,5 + \ln \sigma) \quad (2.12)$$

Значения коэффициентов растворимости газов в полимерах (эластомерах) и жидкостях близки между собой, поэтому разница в теплотах растворения обусловлена в основном энтропийным членом. При растворении газов в полимерах энтропия уменьшается на 4—5 э. е. больше, чем в случае растворения газов в жидкостях.

Для постоянных газов He, H₂, O₂, N₂ при температурах выше критической молярная теплота конденсации ΔH_k мала, и значение ΔH определяется в первую очередь, величиной ΔH_p . Поэтому положительная теплота растворения этих газов невелика и растворимость их медленно повышается с увеличением температуры¹². Наоборот, теплота растворения легко конденсируемых газов (CO₂, SO₂, NH₃ и других) отрицательна, вследствие чего их растворимость в полимерах уменьшается с повышением температуры.

Для объяснения больших отрицательных значений теплоты растворения углеводородов в этилцеллюлозе в отличие от каучуков был предложен¹⁷ механизм растворения, состоящий из двух стадий: образования свободного пространства («дырки») для молекулы растворяющегося вещества в матрице полимеров и размещения в этой «дырке» молекулы растворяющегося вещества. Первая стадия эндотермична, вторая — имеет экзотермический характер. В полимерах типа этилцеллюлозы жесткие молекулы плохо упаковываются, что приводит к образованию пустот, которые легко могут быть заняты молекулами газа без перемещения сегментов полимерной цепи. Поэтому для этилцеллюлозы вклад первой стадии в величину теплоты растворения может быть очень небольшим или близким к нулю, т. е. процесс растворения в целом будет экзотермическим. Для поли-

меров с гибкими хорошо упакованными цепными молекулами трудно предполагать наличие достаточно большого числа заранее существующих «дырок», в связи с чем процесс растворения таких полимеров включает оба этапа аналогично растворению газов в жидкости¹⁸, что приводит, как правило, к положительным теплотам растворения.

Зависимость сорбции газов и паров в полимерах от концентрации (давления)

Растворимость постоянных газов в полимерах довольно мала, чтобы повлиять на деформацию и перестройку структуры полимера²⁵. Так, растворимость азота в натуральном каучуке составляет всего около 0,01 вес.%, что соответствует концентрации приблизительно в одну молекулу азота на 5500 звеньев цепной молекулы полиизопрена. Действительно, неоднократно экспериментально показывалось, что в пределах подчинимости закону Генри коэффициент растворимости газов и паров сохраняется постоянным независимо от давления^{9, 12, 26–28}. Однако при сорбции легко конденсируемых паров коэффициент сорбции может существенно зависеть от концентрации или давления паров сорбируемого вещества. Хорошие растворители могут сорбироваться полимерами в больших количествах, что приводит к искажению структуры полимера, в частности к его пластификации, изменению морфологии кристаллических образований и релаксации напряжений. Для сорбции неполярных паров органических растворителей полиэтиленом²⁹ и другими неполярными полимерами выведено полуэмпирическое уравнение изотермы абсорбции

$$\sigma = \sigma_0 \exp(kc) \quad (2.13)$$

где σ_0 — коэффициент растворимости σ , экстраполированный к значению концентрации $c = 0$; k — характеристический параметр системы сорбируемое вещество — полимер при данной температуре.

В общем случае различают четыре основных типа изотерм сорбции газов и паров полимерами (рис. 5). Изотерма сорбции I представляет собой линейное соотношение между давлением и концентрацией сорбированного вещества, что характерно для растворения газа при условии подчинимости процесса растворения закону Генри. Линейное соотношение «давление — концентрация

газа» имеет место, например, при растворении постоянных газов в эластомерах. Изотерма II характерна для сорбции лэнгмюровского типа, при которой на сорбенте образуется лишь мономолекулярный слой сорбированного вещества. Изотерма II отвечает опытным данным при хемосорбции или при большой величине сорбируемых молекул. Изотерма IV реализуется в случае, если взаимодействие между молекулами сорбтива и сорбента невелико и процесс сорбции протекает по закону случая за

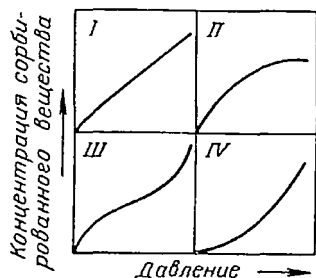


Рис. 5. Изотермы сорбции⁸.

счет вандерваальсовых сил. Наложение изотерм II и IV приводит к получению изотермы III, характеризующей сорбцию растворителя полимером. Примером таких систем являются сорбционные кривые «фреон — эластомер»³⁰. Если межмолекулярные силы между молекулами сорбируемого вещества больше, чем между молекулами полимера и сорбата, то сорбируемое вещество может образовывать внутри полимера своеобразные молекулярные рои, или агрегаты. Условия образования таких агрегатов были рассмотрены в работе³¹. Образование агрегатов наблюдалось при сорбции паров различных веществ в полимерах^{23, 32–34}.

Баррер и Барри³¹ исследовали процесс образования агрегатов на примере полиэтилена. Было показано, что вначале происходит случайное растворение паров растворителя в аморфных участках полиэтилена вплоть до критической объемной доли, которая зависит от степени кристалличности. В последующем происходит образование агрегатов молекул растворителя в полимерной матрице. Размеры образующихся агрегатов, если рассматривать сорбцию как процесс растворения, можно определить из соотношения Цимма — Лундберга^{35, 36}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский А. И. Физическая химия. Т. 2. М.—Л., Госхимиздат, 1948. См. с. 501.
2. Гильдебранд Д. Г. Растворимость неэлектролитов. М., ГОНТИ. 1938. См. с. 11.

3. Venable Ch., Fuwa T., Ind. Eng. Chem., 14, 139 (1922).
4. Ito V., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 63, № 5, 855 (1960).
5. Amerongen G. J., Rubb. Chem. Techn., 37, № 5, 1065 (1964).
6. Barrer R. M., Skirrow G., J. Polymer Sci., 3, 549 (1948).
7. Michaels A. S., Bixler H. J., J. Polymer Sci., 50, № 154, 393 (1961).
8. Роджерс К. Конструкционные свойства пластмасс. М., «Химия», 1967. См. с. 212.
9. Amerongen G. J., J. Polymer Sci., 5, 307 (1950).
10. Barrer R. M., Skirrow G., J. Polymer Sci., 3, 584 (1948).
11. Gee G., Quart. Rev. Chem. Soc., 1, 265 (1947).
12. Amerongen G. J., J. Appl. Phys., 17, № 11, 972 (1946).
13. Gee G., Rubb. Chem. Techn., 21, № 3, 564 (1948).
14. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 43, 13 (1947); Rubb. Chem. Techn., 29, 133 (1948).
15. Kwei T. K., Arnheim W. M., J. Polymer Sci., pt. A-2, 4, 1873 (1964).
16. Kwei T. K., Arnheim W. H., J. Polymer Sci., C, № 10, 103 (1965).
17. Barrer R. M., Barrie J. A., Slater J., J. Polymer Sci., 27, 172 (1958).
18. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
19. Мак-Бэн Д. В. Сорбция газов и паров твердыми телами. М.—Л., ОНТИ, 1934. См. с. 265.
20. Schulz G. V., Gerrens H., Z. phys. Chem. (BRD), 7, № 3/4, 182 (1956).
21. Мелихова Н. А., Рейтлингер С. А., Кузина Е. Н., Каучук и резина, № 6, 36 (1959).
22. Prager S., Bagley E., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., 75, 2742 (1953).
23. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M., J. Phys. Chem., 63, 1406 (1959).
24. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A., J. Appl. Phys., 34, № 11 (1963).
25. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., «Мир», 1968. См. с. 229.
26. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 35, 627 (1939).
27. Myers A. W., Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M., Mod. Plast., 34, 157 (1957).
28. Waak R., Alex N. H., Frisch H. L., Stannett V., Szwarc M., Ind. Eng. Chem., 47, 2524 (1955).
29. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M., J. Polymer Sci., 45, 61 (1960).
30. Бартенев Г. М., Голован Э. Н., Колядина Н. Г., Рейтлингер С. А., Каучук и резина, № 9, 26 (1970).
31. Barrer R. M., Barrie J. A., J. Polymer Sci., 28, 377 (1958).
32. Rouse P. E., J. Am. Chem. Soc., 69, 1068 (1947).
33. Yasuda H., Stannett V., J. Polymer Sci., 57, 907 (1962).
34. Тростянская Е. Б., Бельник А. Р., Пойманов А. М., Бабаевский П. Г., Высокомолекулярные соединения, А12, № 8, 1778 (1970).
35. Zimm B. H., J. Chem. Phys., 21, 934 (1953).
36. Zimm B. H., Lundberg J. L., J. Phys. Chem., 60, 425 (1956).

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ И СТРОЕНИЕ ДИФФУНДИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ

Значение коэффициента проницаемости в системе полимер — газ определяется не только свойствами полимерной среды, но и свойствами диффундирующих в полимере молекул газа или пара. Однако прямая связь между проницаемостью и свойствами диффундирующих молекул отсутствует, так как проницаемость представляет собой сложный процесс, зависящий от диффузии и растворимости вещества в полимере.

На значения коэффициентов диффузии и растворимости влияют масса¹⁻⁵, объем^{6,7}, размеры и форма⁸ диффундирующих молекул, а также их химическая природа (полярность и неопределенность)⁹⁻¹¹.

Вследствие того что размеры, форма и масса молекул диффундирующих веществ неодинаковы, можно разделять смеси газов и жидкостей, пользуясь различной скоростью прохождения отдельных компонентов смеси через полимерную мембрану.

Зависимость проницаемости от массы, размеров и формы диффундирующих молекул

Молекулярная масса

В настоящее время четкой зависимости проницаемости полимеров от молекулярной массы диффундирующих низкомолекулярных веществ не получено. На примере газообразных углеводородов было показано, что в зависимости от строения исходного полимера коэффициенты проницаемости с ростом молекулярной массы газа либо возрастали, либо уменьшались, либо зависимость имела вид кривых с минимумом¹².

Грюн¹ сопоставил значения коэффициентов диффузии газов и некоторых красителей одновременно для воды и мягкого вулканизата натурального каучука в зависимости от молекулярной массы пенетранта. Результаты измерений (рис. 6) свидетельствуют о быстром уменьшении коэффициентов диффузии D с увеличением молекулярной массы M диффундирующих частиц в случае каучука, в то время как для воды зависимость $\lg D$ от $\lg M$ имела приблизительно линейный характер. Изучение зависимости $\lg D$ от $\lg M$ для ряда газов, диффундирующих через этилцеллюлозу и нитрат целлюлозы¹³, показало, что непосредственно линейной зависимости в этом случае не наблюдается, хотя уменьшение диффузии с ростом M очевидно. Автор¹³ предполагает, что возможной причиной отклонения от линейности является влияние формы молекулы.

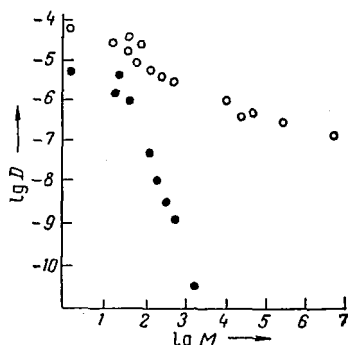


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии D от молекулярной массы M . Светлые кружки — D для воды, черные кружки — D для резины¹.

При изучении диффузии ряда углеводов в полиизобутилене было установлено¹⁴, что коэффициент диффузии D уменьшается с ростом молекулярной массы M диффундирующего вещества согласно выражению:

$$D = K M^{-n} \quad (3.1)$$

где $1 < n < 2$

В случае диффузии углеводов в натуральном каучуке D изменяется обратно пропорционально M в первой степени, а при диффузии более высокомолекулярных красителей значение n близко к 2.

Исследование диффузии низкомолекулярных углеводов в полиолефинах⁴⁵ показало, что чем больше размер диффундирующих молекул, тем меньше D и тем слабее изменение D с ростом концентрации пенетранта. Размер молекулы диффундирующих углеводов сказывается на изменении значения E_D только до определенного предела, соответствующего приблизительно

молекуле парафина. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от молекулярной массы подчиняется степенному уравнению (3.1) при любом составе смеси. Показатель степени n в этом уравнении зависит от состава смеси, что объясняется различием в подвижности макромолекул и их сегментов. Сегменты в молекулах полиизобутилена (ПИБ) из-за двойных боковых привесков групп CH_3 менее подвижны, чем сегменты молекул полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), поэтому

$$n_{\text{ПЭ}} < n_{\text{ПП}} < n_{\text{ПИБ}}$$

При диффузии в полярных полимерах показатель степени n может иметь еще более высокое значение. В работе¹⁵ была установлена зависимость между D и молекулярной массой нормальных парафинов, диффундирующих в полиэтилен:

$$D = km^{-\frac{5}{3}} \quad (3.2)$$

где k — постоянная, равная $2,5 \cdot 10^{-3}$ см²/с при 150 °С и $4,5 \cdot 10^{-3}$ при 200 °С.

Интересно, что при диффузии изотопных газов (H_2 и D_2) через пленки полиизопрена и полиэтилена¹⁶ наблюдается явное влияние молекулярной массы изотопа на процессы переноса газов через пленки.

Размеры молекул

Зависимость коэффициентов диффузии от размеров молекул выражается более четко, чем рассмотренная ранее зависимость D от молекулярной массы диффундирующих молекул^{7, 8, 17, 18}.

Размеры молекул, форма которых близка к сферической, могут быть приблизительно выражены через ее диаметр. Связь между коэффициентами диффузии и размерами молекул диффундирующих веществ изучалась Баррером³, Америкеном¹⁹ и в работах^{6, 7, 20–22}. Было показано, что коэффициенты диффузии уменьшаются в общем случае в степенной зависимости с увеличением мольного объема диффундирующих молекул. Зависимость между мольным объемом V диффундирующей

молекулы и коэффициентом диффузии D , отнесенным к нулевой концентрации, может быть выражена уравнением общего вида ^{7, 8, 17, 21}

$$D_{c=0} = Ae^{-\beta V} \quad (3.3)$$

где A и β — постоянные.

Парк ²⁰ предложил одновременно с мольным объемом V учитывать и диаметр молекулы d

$$D_{c=0} = Ke^{(AV+Bd)} \quad (3.4)$$

где K , A и B — постоянные.

На рис. 7 показана зависимость $\lg D$ от мольного объема V паров органических веществ, диффундирующих через пленку поливинилацетата ⁷. Наклон линейной зависимости $\lg D$ от V увеличивается с ростом параметра взаимодействия Флори — Хаггинса ⁸.

Фриш и Роджерс ⁴⁴, изучая нижнюю границу свободного объема при диффузии инертных газов в полимерах, пришли к выводу, что объемы полостей, по которым происходит диффузия, не коррелируют с геометрическими размерами молекул легких газов.

Большое число исследований было посвящено установлению связи непосредственно между коэффициентом диффузии и размерами диффундирующих молекул. Так, Баррер и Скинроу ³, изучая диффузию предельных углеводородов через вулканизаты натурального каучука с различным содержанием связанной серы показали, что коэффициенты диффузии углеводородов вначале быстро уменьшаются с возрастанием числа углеродных атомов, а в дальнейшем стремятся к постоянному значению (рис. 8).

Влияние размеров молекул газов и паров на коэффициенты диффузии исследовалось также для многих виниловых полимеров ^{23, 24}.

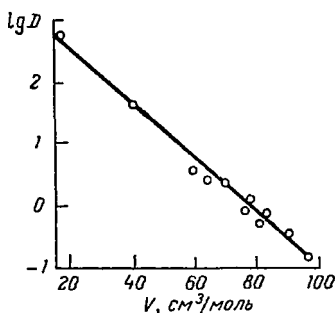


Рис. 7. Зависимость коэффициента диффузии D паров органических растворителей в поливинилацетате от мольного объема V .

На коэффициенты диффузии в полиизобутилене существенное влияние оказывают не только размеры, но и форма диффундирующих молекул (пропан, *n*- и изобутан, *n*-, изо- и неопентан)²¹.

В настоящее время не существует единого взгляда на форму зависимости между *D* и размерами диффундирующих молекул. Имеются различные представления, позволяющие рассматривать эту зависимость как линейную,

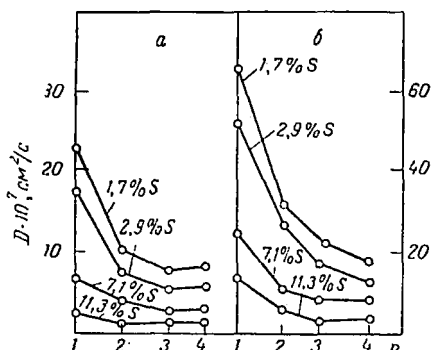


Рис. 8. Зависимость коэффициента диффузии *n*-парафинов в резинах с различным содержанием серы от числа углеродных атомов молекулы пенетранта³:

a — при 50 °C; *b* — при 80 °C.

квадратичную или логарифмическую. Так, Амеронген¹⁹ установил наличие линейной зависимости между *D* и квадратом диаметра молекул газов, диффундирующих в каучуке. Серж²⁵, исследуя проницаемость поливинилхлорида по отношению к He, H₂, O₂, N, и CO₂ показал, что логарифм проницаемости уменьшается линейно с увеличением логарифма диаметра молекул газа.

Мюллер²⁶, изучая проницаемость полистирола, поливинилхлорида и триацетата целлюлозы для инертных газов, установил, что коэффициенты проницаемости быстро убывают с увеличением атомного диаметра газа. Установлена также корреляция между *D* и квадратами диаметров молекул газа при изучении диффузии газов в полиэтилентерефталат²⁷.

Исследованиям проницаемости полиэтилена и полиамида в зависимости от атомных диаметров инертных газов были посвящены работы Тихомировой, Малинского и Карпова^{28, 29}. Одновременно авторы исследовали зависимость D и σ для этих газов. Было показано, что проницаемость полимеров быстро уменьшается с ростом атомного диаметра газа, аналогичное уменьшение наблюдалось также и для коэффициентов диффузии газов.

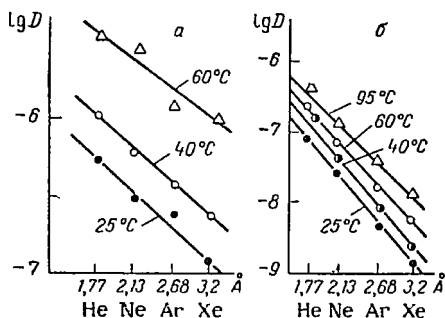


Рис. 9. Зависимость коэффициента диффузии инертных газов через полиэтилен (а) и полиамид (б) от атомного диаметра газов при различных температурах²⁹.

На рис. 9 представлены полученные авторами²⁹ зависимости коэффициентов диффузии газов через полиэтилен и полиамид, удовлетворяющие простому соотношению

$$\lg D = -(Ad - B) \quad (3.5)$$

где d — атомный диаметр газа; A и B — постоянные.

Увеличение атомного диаметра газа на 1,43 Å приводило к снижению коэффициента диффузии приблизительно в четыре раза.

Повышение мольного объема и размеров диффундирующих молекул сопровождается также изменением энергетических параметров диффузии^{3, 30}.

Журков и Рыскин⁷ показали, что зависимость условной энергии активации диффузии E_D от мольного объема V диффундирующего вещества в области $T > T_c$ может быть выражена эмпирической формулой

$$E_D = E_0 (1 + \alpha V) \quad (3.6)$$

где E_0 и α — постоянные, характерные для полимера и не зависящие от свойства диффундирующего вещества.

На рис. 10 приведена зависимость энергии активации диффузии E_D от мольных объемов V некоторых органических веществ, диффундирующих в поливинилацетате, хорошо согласующаяся с уравнением (3.6).

При диффузии в полиуглеводороды низкомолекулярных углеводородов парафинового ряда было установлено³¹, что с ростом длины диффундирующей молекулы

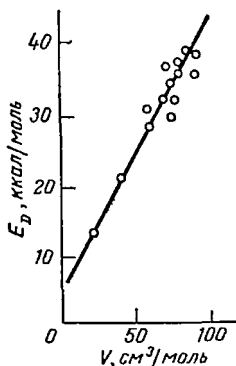


Рис. 10. Зависимость условной энергии активации диффузии E_D от мольного объема V паров органических растворителей, диффундирующих в поливинилацетате⁷.

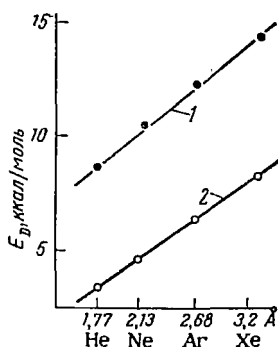


Рис. 11. Зависимость условной энергии активации диффузии E_D инертных газов от атомного диаметра d^{29} :
1 — полиэтилен; 2 — полиамид.

энергия активации диффузии E_D асимптотически стремится к постоянному пределу. Можно предполагать, что в этом случае каждый элементарный акт диффузии приводит к перемещению молекулы на одну и ту же величину независимо от ее длины.

На основании данных^{28, 29}, полученных о диффузии и проницаемости в зависимости от атомного диаметра газов и температуры, были вычислены E_p и E_D , значения которых возрастают с ростом атомного диаметра газа. Так, увеличение атомного диаметра газа от 2,13 Å (неон) до 3,2 Å (ксенон) приводило к возрастанию энергии активации диффузии в два раза независимо от

природы полимера. Зависимость E_D от атомного диаметра газа для полиэтилена описывается эмпирическим выражением

$$E_D = 3,5d + 2,8 \quad (3.7)$$

которое хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 11). Линейная зависимость E_D от d находится в согласии с теорией зон Баррера³³, так как элементарный акт диффузии в случае атома ксенона требует включения более значительной зоны активации, чем для атома гелия. Значение предэкспоненциального множителя D_0 , определенного из температурной зависимости D , с ростом атомного диаметра газов увеличивается для полиэтилена и уменьшается для полиамида.

Было также показано^{28, 29}, что коэффициенты растворимости газов (в ряду гелий — ксенон) с ростом атомного диаметра газа изменяются различно в зависимости от природы полимера. Так, для полиэтилена наблюдается увеличение растворимости, для полиамида — уменьшение.

Экстраполяция прямых $\lg \sigma - 1/T$ для разных газов показала, что прямые пересекаются в интервале температур от -10 до 0°C для полиэтилена и $115-117^\circ\text{C}$ для полиамида. При этих температурах растворимость не зависит от атомного диаметра газа. Выше указанных областей температур зависимости растворимости газов от атомного диаметра меняются на обратные, т. е. в случае полиэтилена растворимость газов выше температурного интервала от -10 до 0°C становится больше для газов с меньшим атомным диаметром (гелий), а ниже этих температур — больше для газов с большим атомным диаметром (аргон и ксенон).

Существование переходных областей для полимеров, в которых меняется характер растворимости газов, возможно связано с изменением подвижности звеньев макромолекул в аморфных участках полимера³².

Теплота растворения ΔH газов в полиэтилене и полиамиде возрастает линейно с ростом атомного диаметра газа. Значения энтропии растворения газов в исследованных полимерах, вычисленные по уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \Delta G &= RT \ln \sigma \\ \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

позволили установить, что ΔS растворения быстро возрастает с переходом от гелия к ксенону и линейно зависит от атомных диаметров газов.

В соответствии с симбатностью изменений энтропии и энтальпии³³ от атомного диаметра газа зависимость между энтальпией и энтропией растворения газов также

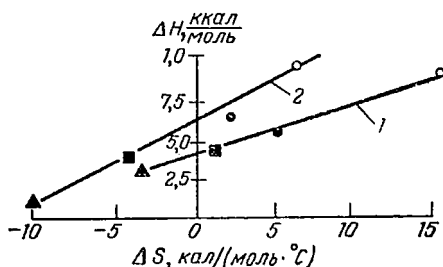


Рис. 12. Корреляция между энтальпией и энтропией растворения газов в полиэтилене (1) и полнамиде (2)²⁹:

○ — Xe; ● — Ar; ■ — Ne; ▲ — He.

имеет линейный характер (рис. 12). Аналогичная зависимость энтропии от диаметра молекулы растворяющихся газов наблюдалась также для поливинилацетата²².

Форма и строение молекул

Коэффициент диффузии зависит не только от мольного объема пенетранта, но и от формы, иначе от соотношения линейных размеров диффундирующих молекул^{20, 34}. Так, изомеры органических соединений, имеющие нормальное и изостроение, характеризуются различными диффузионными свойствами.

Изучение диффузии углеводородов нормального и изостроения в натуральном каучуке^{14, 35, 36}, полиизобутилене²¹ и полиэтилене³⁷ позволило установить, что с увеличением длины диффундирующей молекулы коэффициент диффузии уменьшается^{15, 38}: разветвление оказывает более сильное влияние на D , чем удлинение молекулы на длину одной связи $-C-C-$, а между $D_{c=0}$ и произведением линейных размеров молекулы существует линейное соотношение³⁵.

Уменьшение коэффициента диффузии для разветвленных изомеров объясняется тем, что приходится затрачи-

вать дополнительное усилие на увеличение размеров микрополости, через которую перемещается диффундирующая молекула изомера.

Васенин⁴ связывает коэффициент диффузии D молекулы с коэффициентом диффузии первого члена гомологического ряда D_1 следующим выражением

$$D = \frac{D_1}{\sigma^n} \quad (3.9)$$

где $\sigma = S/S_1$ — относительное увеличение площади поперечного сечения молекулы при наличии у нее боковой группы; n — число звеньев в молекуле.

Молекулы разветвленных и циклических изомеров, как правило, диффундируют медленнее, чем молекулы нормального линейного строения того же молекулярного веса^{38, 39}. В некоторых случаях для разделения смесей изомеров может быть с успехом использован метод диффузии через полимерные мембраны.

В работе³⁸ изучена диффузия паров изо- и *n*-бутана, изо- и *n*-пентана в полиизобутилене и показано, что коэффициенты D меньше для разветвленных углеводородов изостроения, чем для углеводородов нормального строения. Энергия активации диффузии нормальных углеводородов несколько меньше, чем изомерных углеводородов. Зависимость коэффициента диффузии от формы и размеров молекул диффундирующих в поливинилацетат были исследованы в работе⁸, а газообразных углеводородов в натуральном каучуке и этилцеллюлозе — в работе⁴⁰.

При изучении диффузии нормальных и изоуглеводородов через пленки полиизобутилена было найдено³⁹, что в пределах ошибки опыта значение D для *n*-пентана, *n*-гексана и *n*-октана при 35°C одинаково (около $3,4 \cdot 10^{-9}$ см²/с). Для циклогексана, метилциклогексана и метилциклопентана D несколько меньше ($1,2$ — $1,5 \cdot 10^{-9}$ см²/с). Полученные величины близки по значению к D для разветвленных углеводородов типа 2-метилпентана и 2,2,5-триметилгексана. Авторы³⁹ считают, что разветвление и циклизация молекул вызывает сравнимые изменения в коэффициентах диффузии.

Влияние размеров и формы молекул парафинов и олефинов на коэффициенты диффузии в неполярных карбоцепных полимерах (каучук, полиизобутилен,

полиэтилен) было подробно изучено Васениным⁴, который показал, что коэффициент диффузии зависит от величины вязкого и «лобового» сопротивления среды движению диффундирующих молекул. Вязкое сопротивление определяется количеством движения, которое передается в единицу времени диффундирующей молекулой макромолекулам среды; «лобовое» сопротивление определяется поперечным сечением молекулы.

Коэффициент диффузии D для парафинов, диффундирующих в неполярных карбоцепных полиуглеводородах, может быть выражен уравнением⁴:

$$D = \frac{2kT}{AmvS^{\alpha}n} \quad (3.10)$$

где A и α — постоянные; m — масса группы (CH_2 или CH_3); v — частота соударений каждой группы с окружающими группами цепных молекул; S — площадь сечения головной группы диффундирующей молекулы; n — число групп в диффундирующей молекуле.

Наличие двойных связей в диффундирующей молекуле приводит к уменьшению вязкого сопротивления. При разветвлении молекулы «лобовое» сопротивление увеличивается. Для расчета коэффициента диффузии предложена формула:

$$D = (D_1/\sigma^{\alpha}n)/(2n - g/2n - 2g) \quad (3.11)$$

где D_1 — коэффициент диффузии для первого члена гомологического ряда; n — число атомов углерода; g — число двойных связей в молекуле.

Предполагается, что диффундирующая в полимере молекула ориентируется по направлению диффузии. Зная исходное значение D_1 , по уравнению (3.11) можно приближенно вычислить значение коэффициентов диффузии органических молекул различной длины в каком-либо полимере.

Молекулы низкомолекулярных органических веществ, содержащих в своем составе двойные связи, диффундируют в полимерах быстрее, чем аналогичные молекулы без двойных связей, но с тем же числом углеродных атомов^{9, 41}.

Предполагается⁹, что с увеличением ненасыщенности молекула диффундирующего вещества становится более жесткой, в связи с чем увеличивается вероятность одновременного поступательного движения большего числа частей молекулы.

Повышение полярности диффундирующих молекул снижает скорость их диффузии (в особенности через полярные полимеры) благодаря возникающему в процессе переноса взаимодействию силовых полей диффундирующих молекул с силовыми полями полярных групп молекул полимера⁴¹⁻⁴³.

Специфические трудности возникают при исследовании диффузии и сорбции воды в полярных полимерах вследствие высоких значений когезии и интенсивного образования водородных связей⁴⁶. Дополнительные осложнения вызывает и значительное теплообразование, которым сопровождается сорбция воды гидрофильными полимерами. Перенос воды в полярных полимерах при повышенных концентрациях водяного пара характеризуется образованием своеобразных скоплений — роев воды в полимере^{47, 48}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grün F., *Experientia*, 3, 490 (1947).
2. Kulm W., Suchr H., Ruffel K., *Helv. Phys. Acta*, 14, 497 (1941).
3. Barrer R. M., Skirrow G., *J. Polymer Sci.*, 3, 549 (1948).
4. Васенин Р. М., *Высокомолекулярное соединение*, 2, № 6, 857 (1960).
5. Douglass D. C., McColl D. W., *J. Phys. Chem.*, 62, 1102 (1958).
6. Рыскин Г. Я., *Ж. техн. физ.*, 25, 458 (1955).
7. Журков С. Н., Рыскин Г. Я., *Ж. техн. физ.*, 24, 797 (1954).
8. Kokes R. J., Long F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, № 24, 6142 (1952).
9. Bent J., *J. Polymer Sci.*, 24, 384 (1957).
10. Павлов С. А., Лорант И. Научные труды МТИЛП. Сб. 9. М., «Легкая промышленность», 1957. См. с. 45.
11. Васенин Р. М. Диссертация, МИТХТ, 1964.
12. Stout L. E., Geisman R., Morzley J. M., *Chem. Eng. Progr.*, 44, № 3, 219 (1948).
13. Hsieh R. Y., *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, № 5, 1743 (1963).
14. Auerbach J., Miller W. R., Kuryla W. G., Gehman S. D., *J. Polymer Sci.*, 28, № 116, 29 (1958).
15. McColl D. W., Douglass D. C., Anderson E. W., *J. Chem. Phys.*, 30, № 3, 771 (1959).
16. Frisch H. L., Rogers C. E., *J. Chem. Phys.*, 40, № 8, 2293 (1964).
17. Park G. S., *Trans. Faraday Soc.*, 46, 684 (1950).
18. Васенин Р. М. Научные труды МТИЛП. Сб. 19. М., «Легкая промышленность», 1961. См. с. 44.
19. Amerongen G., *J. Appl. Phys.*, 17, 11, 972 (1946).
20. Park G. S., *Trans. Faraday Soc.*, 47, № 9, 1007 (1951).

21. Prager S., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., 73, № 9, 4072 (1951).
22. Mears P., J. Am. Chem. Soc., 76, № 13, 3415 (1954).
23. Kumins C. A., Chem. Canada, 13, № 4, 33 (1961).
24. Brandt W. W., J. Polymer Sci., 41, 403 (1959).
25. Sarge T. W., Ind. Eng. Chem. (A. E.), 19, № 16, 396 (1947).
26. Muller F. H., Koll.-Z., 100, 356 (1942).
27. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A., J. Appl. Phys., 34, № 1, 13 (1963).
28. Тихомирова Н. С. Диссертация, ФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1960.
29. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л., Высокомол. соед., 2, № 2, 230 (1960).
30. Norton F. J., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 5, 1649 (1963).
31. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 38, 322 (1942).
32. McColl D. W., Slichter W. P., J. Polymer Sci., 26, 171 (1957).
33. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л., Высокомол. соед., 2, 221 (1960).
34. Park G. S., Trans. Faraday Soc., 48, 11 (1952).
35. Aitken A., Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 51, 116 (1955).
36. Hays H. J., Park G. S., Trans. Faraday Soc., 51, 1134 (1955).
37. McColl D. W., Slichter W. P., J. Am. Chem. Soc., 80, 186 (1958).
38. Prager S., Bagley E., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., 75, № 5, 1255 (1953).
39. Blyholder G., Prager S., J. Phys. Chem., 64, № 5, 702 (1960).
40. Barrer R. M., Barrie J. A., Slater J., J. Polymer Sci., 27, № 115, 117 (1958).
41. Rouse P. E., J. Am. Chem. Soc., 69, 1068 (1947).
42. Simril V. L., Herschberger A., Mod. Plast., 27, 97 (1950).
43. Васенин Р. М., Высокомол. соед., 3, № 8, 1220 (1961).
44. Frisch H. L., Rogers C. E., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 4, № 2, 735 (1963).
45. Громов В. К., Васенин Р. М., Чалых А. Е., Воюцкий С. С., ДАН СССР, 165, № 2, 347 (1965).
46. Yasuda H., Stannett V., J. Macromol. Sci., B3, № 4, 589 (1969).
47. Williams J. L., Hopfenberg H. B., Stannett V., J. Macromol. Sci., B3, № 4, 711 (1969).
48. Orofino T. A., Hopfenberg H. B., Stannett V., J. Macromol. Sci., B3, № 4, 777 (1969).

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Влияние химической природы и строения молекул полимеров на газопроницаемость

Значения коэффициентов газопроницаемости полимеров изменяются в довольно широких пределах в зависимости от химической природы и строения молекул полимеров^{1,2}. В настоящее время известно большое число полимеризующихся мономеров, из которых можно получать полимерные материалы с заданной степенью проницаемости. Для получения пленкообразующего материала с заданной проницаемостью необходимо знать зависимость проницаемости от структуры полимера.

Сравнительная оценка влияния природы полимеров на коэффициент газопроницаемости может быть сделана на основании данных, полученных при определении проницаемости некоторых полимеров для водорода, гелия, азота, кислорода и двуокиси углерода (табл. 4).

Независимо от природы диффундирующего вещества, полимеры могут быть расположены в ряд, характеризующийся постепенным понижением коэффициентов проницаемости²⁹. Порядок расположения полимеров в этом ряду в значительной степени определяется зависимостью коэффициентов диффузии от химической природы и строения молекул полимера, тогда как значения коэффициента растворимости зависят в основном от природы диффундирующего низкомолекулярного вещества. Обращает на себя внимание наличие нескольких групп полимеров с близкими коэффициентами проницаемости. Максимальные значения коэффициентов проницаемости характерны для высокоэластичных каучукоподобных полимеров, минимальные — для жестких полимеров, имеющих в своем составе большое число полярных групп. Наибольшей газопроницаемостью обладают полимеры, в которых взаимодействие цепных молекул осуществляется

Таблица 4. Газопроницаемость полимеров (при 20 °С)

Полимер	Коэффициенты проницаемости $\cdot 10^8$, см ³ ·см/(см ² ·с·атм)				
	водород	гелий	азот	кислород	двуокись углерода
Полидиметилсилоксан	390	—	188	380	1635
Полиизопрен (смокед-шитс)	34,6	22,5	5,9	15,9	98
Полибутадиен (СКБ-55р)	27,0	18,5	3,9	11,6	100
Сополимер бутадиена со стиролом (СКС-30)	25,2	16,5	3,9	10,6	116
Сополимер бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (СКН-18)	9,1	5,4	0,7	2,6	31,5
Полиизопрен (гуттаперча)	8,7	—	1,25	3,8	21,9
Полхлоропрен	8,1	5,25	0,7	2,35	15,4—21,0
Полиизобутилен	4,0—5,4	5,8	0,26	0,97	3,9
Полиэтилен В Д (0,92)	5,9	3,7—4,0	0,6	1,90—2,60	7,30—9,90
Полстирол	6,9	—	0,3	1,1—1,52	6,1
Поликарбонат	10,5	6,1	0,19	1,14	5,5
Полипропилен	4,2	—	0,23	0,76—1,1	3,0
Полиэтилен С Д (0,94)	3,0	2,0	0,3	0,8	5,3
Полиэтилен Н Д (0,96)	1,3	0,8—1,0	0,13	0,3—0,5	2,8—4,2
Полхлортрифторэтилен	0,76	—	0,003	0,008	0,055
Полиуретановый эластомер	—	—	0,24	0,73	9,0
Полиформальдегид	0,2	—	0,004	0,023	0,45
Полиамид 6 (ПК-4)	0,7	—	0,008	0,02	0,045
Полиэтилентерефталат	0,45—0,55	1,0	0,003—0,006	0,02—0,03	0,11—0,18
Полвинилхлорид	2,3	—	0,018	0,05	0,18
Полвинилиденхлорид	0,06	0,27	0,0008	0,004	0,015
Полвиниловый спирт	0,01—0,04	—	—	0,01	0,02
Гидрат целлюлозы					
сухой	0,008—0,01	—	—	0,0004	0,0015
влажный	—	—	—	0,014	0,028

главным образом за счет дисперсионных сил (полиизопрен, полибутадиен), в то время как минимальная проницаемость характерна для полимеров, молекулы которых связаны ионными, водородными или ковалентными связями. При введении в молекулы карбоцепных полимеров полярных групп, например $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, наблюдается уменьшение газопроницаемости, вызываемое увеличением межмолекулярного взаимодействия в полимере^{3, 4}.

Аналогичное влияние оказывает и введение в карбоцепные молекулы атомов галогенов или нитрильной группы, например хлора в поливинилхлориде или полихлоропрене^{5, 6}, фтора в поливинилфториде⁷, брома в полибром-*n*-ксилилене⁸⁷, нитрильной группы (CN) в полиакрилонитриле или сополимерах акрилонитрила с бутадиеном^{8, 9, 89}. Накопление полярных групп в цепной молекуле способствует дальнейшему уменьшению газопроницаемости полимера. Например, увеличение содержания нитрильных групп в бутадиен-акрилонитрильных каучуках приводит к быстрому снижению их газопроницаемости^{10-12, 89}.

Частичная замена полярных групп в молекуле полимера неполярными или менее полярными позволяет постепенно повышать газопроницаемость полимера. Так, увеличение числа ацетильных групп в ацетате целлюлозы сопровождается повышением его газопроницаемости^{13, 14}. Повышенными значениями коэффициентов диффузии газов, а также газо- и паропроницаемостью (в 2—4 раза большей, чем для НК) характеризуются нитрозокаучуки¹⁰⁶. Особое место среди полимеров занимают полиорганосилоксановые эластомеры, характеризующиеся весьма высокими значениями проницаемости^{15-19, 88}. Например, газопроницаемость полидиметилсилоксана в 10—20 раз превышает проницаемость натурального каучука, имеющего самую высокую проницаемость из карбоцепных эластомеров.

Повышение газопроницаемости диметилполисилоксана по сравнению с натуральным каучуком является следствием значительного увеличения скорости диффузии газов, тогда как по растворимости газов оба эти каучука близки друг к другу (табл. 5)^{15, 17}.

Высокие значения проницаемости, способность к эксплуатации при повышенных температурах и

Таблица 5. Значения коэффициентов P , D и σ для системы газ — полимер при 20 °C¹⁵

Полимер	Азот			Водород			Кислород			Двуокись углерода		
	P	D	σ	P	D	σ	P	D	σ	P	D	σ
Диметилполисилоксан	188	23,3	8,1	390	83	4,7	380	30	12,6	1635	—	—
Натуральный каучук	5	0,9	5,5	32	8,4	3,8	14	1,4	10,2	82	—	—

Примечание. P — в 10^{-8} см³·см/(см·с·атм); D — в 10^{-6} см²/с; σ — в 10^{-2} см³/(см³·атм).

селективность по отношению к сепарации смесей газов позволяют рассматривать полисилоксановые резины как перспективный материал для разделения газовых смесей^{18, 19, 86}. Относительно низкие плотности полиорганосилоксанов²⁰, несмотря на присутствие в молекулах тяжелых атомов Si, свидетельствуют о неплотной упаковке молекул, имеющих предположительно спиралевидное строение²¹. Для полиорганосилоксанов характерны повышенная гибкость цепей главных валентностей вследствие незначительного барьера вращения вокруг связи Si—O и малое межмолекулярное взаимодействие из-за снижения внешних силовых полей углеводородных радикалов, зависящее от ионного характера связи Si—O^{22, 23}.

Оба эти фактора обуславливают низкие значения температур стеклования и кристаллизации, а также малую зависимость прочности, вязкости и эластичности полиорганосилоксанов от температуры²⁴. Аналогичное поведение наблюдается для коэффициентов диффузии и газопроницаемости, а также для температурной зависимости этих коэффициентов.

Для полиметилфенилсилоксанов характер вращения фенильных групп и гибкость цепи незначительно изменяются вплоть до полной замены диметилсилоксановой цепи метилфенилсилоксановой; введение в силоксановую цепь дифенилсилоксановых звеньев уменьшает ее гибкость и изменяет характер вращения фенильных групп¹⁰².

Введение весьма массивных 3,3,3-трифторпропильных групп также сравнительно мало уменьшает гибкость полисилоксановой цепи. По-видимому, для исследованных полиорганосилоксанов расположение заместителей при атоме Si заметнее влияет на гибкость макромолекул, чем природа самих заместителей¹⁰³. Соответственно с гибкостью макромолекул меняется и газопроницаемость полисилоксанов. Значение коэффициента проницаемости полимера в основном определяется химической природой строения цепной молекулы и природой боковых групп — заместителей, характеризующих взаимодействие цепных молекул друг с другом. Большое значение имеют также конфигурация цепной молекулы, размеры боковых групп, частота их расположения по цепи, степень симметрии и разветвленность цепной молекулы. Все эти факторы определяют плотность упаковки цепных молекул, с увеличением которой наблюдается снижение проницаемости полимеров. Рассмотрим в отдельности влияние некоторых элементов структуры цепных молекул на газопроницаемость полимеров.

Влияние размеров боковой группы в цепной молекуле полимера

Увеличение размеров боковых групп в цепных молекулах до определенного предела способствует повышению газопроницаемости полимеров. Было показано^{1, 13, 25}, что увеличение размеров кислотного остатка в сложных эфирах целлюлозы, в частности для пленок из ацетата, пропионата, бутирата и стеарата целлюлозы, сопровождается повышением коэффициентов проницаемости и диффузии газов. Аналогичное увеличение влагонепроницаемости пленок на основе эфиров полиметакриловой кислоты (полиметилметакрилат — 150, полиэтилметакрилат — 1580, полибутилметакрилат — 1790 г/100 м²/ч) наблюдал Морган²⁶.

Увеличение размеров боковых групп способствует ослаблению межмолекулярных связей, разделению цепных молекул и повышению возможности реализации гибкости цепных молекул полимера, что должно сопровождаться (аналогично пластификации) возрастанием проницаемости полимера. Однако в ряде случаев могут наблюдаться и обратные явления. Так, введение дополни-

тельных боковых групп, например для полимеров полиметилбутадиен — полидиметилбутадиен или поливинилхлорид — поливинилиденхлорид, способствует увеличению симметрии молекул полимера, повышает плотность упаковки и снижает проницаемость. Иногда при введении боковых заместителей с полярными группами между цепными молекулами могут возникнуть дополнительные связи (например, водородные), которые будут способствовать понижению проницаемости полимера. Наконец, при наличии заместителей больших размеров, содержащих несколько углеродных атомов, следует учитывать возможность таких конформаций в боковой цепи, которые будут приводить к ее складыванию, в результате чего влияние роста размеров бокового заместителя на проницаемость полимера будет уменьшаться.

Влияние разветвленности цепной молекулы

Наличие разветвленности у цепных молекул должно способствовать увеличению проницаемости полимера, так как молекулы с большим количеством разветвлений трудно кристаллизуются и не могут образовывать плотно упакованные структуры. Влияние разветвленности молекул в известной степени подобно тому, которое оказывает введение больших заместителей в линейные молекулы полимера. По данным работы²⁶ разветвленные полимеры акрилонитрила характеризуются большей влагопроницаемостью, чем те же линейные полимеры.

Влияние конфигурации цепной молекулы

Порядок расположения атомов углерода, определяющий конфигурацию цепи главных валентностей молекулы, может оказывать влияние на значение коэффициента проницаемости полимера. Характерным примером в этом отношении является различие значений газопроницаемости натурального каучука и гуттаперчи, несмотря на их одинаковый химический состав⁸.

Если рассматривать каучук и гуттаперчу как *цис*- и *транс*-изомеры, то можно предполагать, что более высокое значение газопроницаемости каучука обусловлено более изогнутой формой его макромолекул, приводящей к более рыхлой упаковке полимера. Однако проведен-

ные определения газопроницаемости пленок натурального каучука и гуттаперчи²⁹, слегка свулканизованных серой для сохранения формы образцов, при температурах выше плавления кристаллической гуттаперчи (в интервале 60—90 °C) показали, что каучук и гуттаперча в аморфном состоянии характеризуются близкими значениями коэффициентов газопроницаемости и энергии активации проницаемости.

Характерно, что температуры стеклования каучука и гуттаперчи тоже близки друг к другу по своей величине²⁷. Пространственные изомеры, например атактический и изотактический полипропилен, также характеризуются одинаковыми температурами стеклования, что свидетельствует о постоянстве гибкости цепной молекулы, независимо от ее конфигурации. Поэтому можно предположить, что изменение конфигурации цепных молекул полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии оказывает скорее косвенное влияние на газопроницаемость, так как *транс*-изомеры и изотактические изомеры, обладая более прямой регулярно построенной линейной молекулой, легче образуют кристаллические структуры, как известно, способствующие снижению проницаемости. В работе³⁰ была изучена проницаемость натурального каучука, гуттаперчи и *цис-транс*-полиизопрена (мольное соотношение 2:3) в интервале температур 323—363 К по отношению к парам *n*-бутана. Полученные результаты свидетельствуют о постоянстве значений P , D и σ для всех трех исследованных полимеров.

Полученные для полидиенов результаты свидетельствуют о несколько большей гибкости *цис*- и *транс*-изомеров полиизопрена по сравнению с соответствующими изомерами полибутадиена и о большей относительной гибкости *транс*-изомеров обоих полимеров^{104, 105}. Несколько иначе обстоит дело для стеклообразного состояния полимеров.

В работе²⁸ было показано, что некоторые полиоксифиры, имеющие различную пространственную конфигурацию молекул за счет изменения мест замещающих водород групп, существенно отличаются друг от друга по величине коэффициентов диффузии и энергии активации диффузии.

Влияние предельности цепной молекулы полимера

Наличие периодически повторяющихся двойных связей в основной цепи полимера повышает ее гибкость^{31, 32} и, следовательно, способствует увеличению проницаемости полимеров¹⁰⁰. Полидиены при прочих равных условиях более газопроницаемы, чем соответствующие полиолефины.

По Каргину мерой гибкости цепной молекулы является размер сегмента. Для натурального каучука (вулканизат с 2% серы) размер сегмента соответствует примерно 5 звеньям, в то время как для полиизобутилена 20—22 звеньям³². Соответственно водородопроницаемость натурального каучука при 20 °С равна $34,6 \cdot 10^{-8}$, а полиизобутилена — $4,0 \cdot 10^{-8}$ см³·см/(см²·с·атм). Экспериментальные результаты, полученные при изучении газопроницаемости гидрированных полидиенов^{34, 66}, также подтверждают, что после гидрирования, приводящего к получению насыщенного полиуглеводорода, газопроницаемость полимера значительно уменьшается.

Мейером и др.³⁵ было показано, что присоединение метилмеркаптана к полибутадиену с раскрытием двойных связей полибутадиена приводит к получению продуктов, имеющих в 4—5 раз меньшую водородопроницаемость, чем исходный полибутадиен. В работе¹⁹ выведена общая формула, позволяющая рассчитывать влагопроницаемость различных неполярных эластомеров исходя из их состава, учитывая, что наличие двойных связей в молекулах эластомеров способствует повышению, а наличие метильных групп — снижению влагопроницаемости.

Влияние симметрии молекулы полимера

Полимеры, молекулы которых имеют боковую симметрию, т. е. симметрию заместителей при каждом углеродном атоме основной цепи, характеризуются малой проницаемостью. К таким полимерам относятся политетрафторэтилен, полиизобутилен, поливинилиденхлорид и т. п. Помимо боковой симметрии в этих полимерах существует и продольная симметрия. Наличие боковой и продольной симметрии является благоприятным фактором для плотной упаковки данных полимеров. Лазо-

ский³⁶, исследуя влияние расположения заместителей в основной цепи на влагопроницаемость аморфных винильных полимеров, пришел к выводу, что заместители, расположенные несимметрично к линейной молекуле, приводят к увеличению влагопроницаемости, а расположенные симметрично — к ее уменьшению. В случае сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом увеличение содержания звеньев винилиденхлорида приводит к увеличению плотности упаковки полимера и соответственно к снижению его влагопроницаемости³⁷.

Влияние наличия гетероатомов в углеродных цепях молекул полимеров

В гетероцепных полимерах, содержащих связи $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{Si}-\text{O}-$, $-\text{C}-\text{S}-$ и другие, потенциальные барьеры вращения вдоль цепи обычно невелики и гибкость цепной молекулы определяется в основном межмолекулярными силами. Развитие сильных межмолекулярных и водородных связей у многих гетероцепных соединений, например полиамидов, белков, целлюлозы, приводит к низким значениям проницаемости этих соединений.

Наличие зависимости газопроницаемости от химической природы полимера позволяет, изменяя искусственно состав полимера, регулировать в заданном направлении величину проницаемости. Подвергая полимерные материалы химической обработке (этерификации, омылению, галогенированию), можно, изменяя природу заместителей в основной цепи полимера, получать материалы, значительно отличающиеся по проницаемости от исходного полимера. Технически ценной является возможность получения на поверхности полимерных пленок тонких слоев на основе модифицированных продуктов. Эти слои, не меняя основных физико-механических свойств полимерной пленки, позволяют в значительной степени уменьшать ее газопроницаемость.

Поверхностную модификацию можно осуществить также за счет развития на поверхности сетчатых структур, ограничивающих подвижность макромолекул. В производстве широко применяются различные способы

покрытия пленок растворами поливинилиденхлорида или сополимеров винилиденхлорида с винилацетатом, винилакрилом и другими мономерами с целью снижения газопроницаемости^{38, 39} или повышения влагостойкости^{40, 41} полимерных пленок.

Весьма интересным направлением, получившим широкое распространение, является изменение свойств полимеров путем прививки к полимерам различных мономеров или других по природе полимеров. Влияние прививок некоторых мономеров к полиэтиленовой пленке на ее газо- и влагопроницаемость было изучено в работах^{42, 43, 95}. Привитые сополимеры получали методом прямого облучения⁶⁰Со полиэтиленовой пленки, погруженной в стирол, акрилонитрил и винилпиридин. Прививка стирола в количестве до 53%, считая на исходный полиэтилен (0,922), приводила к некоторому (примерно в два раза) снижению проницаемости по отношению к N_2 , O_2 и CO_2 .

Хуанг и Канитц¹⁰¹ исследовали газопроницаемость пленок полиэтилена с радиационнопривитым к нему стиролом. Было показано, что проницаемость полимера для всех газов уменьшается с возрастанием доли привитого стирола до 20—30% и увеличивается при дальнейшем содержании стирола. Снижение газопроницаемости объясняется уменьшением свободного объема и подвижности сегментов в аморфных участках. Последующее возрастание проницаемости вызвано, по-видимому, изменением соотношения кристаллической и аморфной частей в полимере. Одновременно наблюдалось небольшое понижение значений E_p и значительное уменьшение фактора P_0 . В случае прививки акрилонитрила (до 31,3%) и, в особенности, винилпиридина (до 60%) происходило уменьшение газопроницаемости за счет снижения значений P_0 при практически неизменных величинах E_p . Некоторые результаты определения газопроницаемости привитых сополимеров приведены в табл. 6.

Снижение проницаемости полиэтилена после прививки происходит почти исключительно за счет уменьшения величины D_0 , в связи с чем следует считать, что оно обусловлено уменьшением энтропии активации диффузионного процесса. Прививка мономеров протекает, в первую очередь, по наиболее свободным пространствам структуры полиэтилена, доступным для проникновения моле-

**Таблица 6. Азотопроницаемость привитых сополимеров
на основе полиэтилена при 30° С^{42, 43}**

Полимер	Коэффициент азотопроницаемо- сти $P \cdot 10^9$ (см ³ · ·мм)/(см ² ·с· ·см рт. ст.)	Фактор P_0 (см ³ ·мм)/(см ² · ·с·см рт. ст.)	Энергия активации проницае- мости E_p , ккал/моль
Исходный полиэтилен	2,00	0,66	11,8
Сополимер полиэтилена с 34,4% стирола	0,97	0,008	9,6
с 31,3% акрилонит- рила	0,71	0,25	11,9
с 34% винилпири- дина	0,61	0,25	12,0

кул мономера в процессе набухания в нем полиэтилена.

Уплотнение свободных пространств структуры поли-
мера должно способствовать уменьшению числа путей
прохождения молекул газа через пленку⁹³ и, следова-
тельно, понижать D_0 .

Влияние межмолекулярных сил и гибкости цепных молекул на газопроницаемость полимеров

Линейные высокомолекулярные соединения отлича-
ются от низкомолекулярных веществ содержанием боль-
шого числа связей, соединенных в единую цепь, что при-
водит к появлению новых свойств, характерных для та-
ких соединений. Высокомолекулярные соединения содер-

жат связи, например $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array}$, вокруг которых воз-

можно внутреннее вращение. Вращение это заторможено
в результате наличия потенциальных барьеров, которые
должны быть преодолены для поворота связи из одного
равновесного положения в другое⁴⁴. Заторможенное вра-
щение отдельных групп в цепных молекулах может про-

исходить и вокруг связей $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{O}- \\ | \end{array}$, $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ | \end{array}$ и дру-

гих, причем значение потенциального барьера враще-
ния обычно обуславливается взаимодействием между

атомами в соседних цепях конденсированной полимерной фазы³². Возможность заметного изменения формы цепной молекулы вследствие внутреннего вращения начинает проявляться уже при степени полимеризации, соответствующей 20—100 звеньям⁴⁵.

Гибкость цепных молекул приводит к особому характеру теплового движения в полимерах, так как отдельные части длинной и гибкой молекулы участвуют в тепловом движении независимо друг от друга, в результате чего длинная цепная молекула непрерывно изменяет свою форму, переходя от одной конформации к другой. Различие конформаций молекул высокополимеров можно рассматривать, исходя из основных структур, содержащих *транс*- и *гош*-формы⁴⁶. Всю цепную молекулу можно условно разделить на отдельные участки — сегменты, величина которых позволяет оценивать гибкость данной цепной молекулы. Учитывая, что некоторые свойства полимеров (вязкое течение и др.) обуславливаются поведением сегментов, можно вычислить среднюю длину сегмента, которая колеблется обычно в пределах нескольких десятков звеньев.

Каргин с сотр.⁴⁷ предложили оценивать гибкость макромолекул полимеров по величине сегментов, определяемой по сорбционным данным. Таким образом была оценена гибкость молекул полиэтилена⁴⁸, полибутилена⁴⁹ и других полимеров. Бреслер и Френкель⁹⁴ показали, что внутреннее вращение в цепных молекулах полимеров заторможено за счет взаимодействия химически несвязанных атомов как в одной и той же цепи (внутримолекулярное взаимодействие), так и между атомами звеньев соседних цепей (межмолекулярное взаимодействие).

Межмолекулярное взаимодействие определяется индукционными, ориентационными и дисперсионными силами. В отдельных случаях между молекулами могут возникать также водородные связи.

Гибкость цепных молекул, определяемая потенциальным барьером вращения, имеет решающее значение при определении диффузионной проницаемости полимеров⁵⁰. С ростом гибкости цепных молекул и уменьшением межмолекулярного взаимодействия коэффициенты диффузии и растворимости газов в полимерах повышаются, а сле-

довательно, возрастает и величина коэффициента проницаемости.

Обратная зависимость имеет место для температур стеклования полимеров, которые возрастают приблизительно пропорционально увеличению энергии межмолекулярных связей на единицу длины цепи, хотя простой зависимости между температурами стеклования T_c и молекулярной структурой, по-видимому, не существует^{51, 52}. Бойер^{53, 54} установил, что T_c может служить мерой интенсивности межмолекулярных взаимодействий, так как между этими силами (определяемыми по величине энергии когезии) и T_c существует приблизительно линейная зависимость.

Привалко и Липатов^{55, 56} показали, что температура стеклования полимеров с межмолекулярным взаимодействием дисперсионного или ориентационного типа определяется в основном значением стерического фактора, отражающего термодинамическую гибкость цепи.

К сожалению, в настоящее время отсутствует возможность получения непосредственных прямых количественных характеристик степени гибкости молекул полимеров, поэтому приходится оценивать гибкость молекул лишь по косвенным показателям.

Помимо температуры стеклования, приближенной оценкой гибкости цепных молекул может служить предэкспоненциальный множитель D_0 в уравнении температурной зависимости коэффициента диффузии

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (4.1)$$

Высокие значения D_0 в области высокоэластического состояния резко снижаются при переходе через T_c в область стеклообразного состояния полимера.

Лаусон⁵⁷ показал, что отношение энтропии активации ΔS^* к энтальпии активации ΔH^* диффузии мало зависит от природы диффундирующей молекулы и пропорционально учетверенному значению коэффициента объемного теплового расширения полимера. При температурах ниже T_c в области стеклообразного состояния отношение $\Delta S^*/\Delta H^*$ резко уменьшается в соответствии с уменьшением коэффициента объемного теплового расширения полимера. Таким образом, отношение $\Delta S^*/\Delta H^*$ может, в известной мере, служить косвенной характери-

стикой гибкости цепных молекул полимера. Симха и Бойер⁵⁸ предложили универсальное уравнение, связывающее T_g и коэффициенты расширения α_U и α_G (выше и ниже T_g) полимеров, подтверждающее концепцию Фокса и Флори⁵⁹ о том, что T_g отвечает состояниям с равным свободным объемом⁶⁰. Качественной характеристикой степени гибкости полимерных цепей могут служить также значения энтальпии и энтропии растворения газов в полимерах⁶¹.

Газопроницаемость полимеров исследовалась, как правило, отдельно, вне связи с процессом стеклования. Связь эта, на возможность которой указывалось в работах^{10, 62, 63}, представляется несомненной, так как оба процесса (газопроницаемость и стеклование) связаны с молекулярной структурой и характером теплового движения в полимерах.

В процессе диффузии происходит перемещение частиц газа в полимере, а в процессе теплового движения — самодиффузионное перемещение звеньев цепи полимера. В обоих случаях перемещение частиц связано с преодолением энергетических барьеров. Чем сильнее межмолекулярные связи, тем больше энергетический барьер, тем выше энергия активации диффузии или самодиффузии. Следовательно, более сильным межмолекулярным связям в полимере должны соответствовать меньшие значения газопроницаемости и более высокие температуры стеклования.

Связь между газопроницаемостью и температурой стеклования может быть установлена исходя из следующих соображений⁶⁴.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии D и проницаемости P в случае диффузионной проницаемости полимеров, как известно, подчиняется уравнениям

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (4.2)$$

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT). \quad (4.3)$$

где E_D и E_P — соответственно энергия активации диффузии и проницаемости.

Было показано¹⁰, что энергия активации диффузии для эластомеров возрастает пропорционально температурам стеклования T_g полимеров.

Следовательно

$$E_D = cT_c \quad (4.4)$$

где c — постоянная величина.

Уравнение (4.2) после логарифмирования и подстановки (4.4) примет вид

$$\ln \frac{D}{D_0} = -c \frac{T_c}{RT} \quad (4.5)$$

Следует отметить, что уравнение (4.5) имеет приближенный характер, так как энергия активации E_D не является постоянной величиной для эластомеров в широком интервале температур и зависит от температуры¹⁰

$$E_D = E_0 - aT \quad (4.6)$$

Нулевой член энергии активации пропорционален температуре стеклования⁵²

$$E_0 = c_0 T_c \quad (4.7)$$

Подставляя уравнения (4.6) и (4.7) в (4.5), получаем общее выражение с учетом температурной зависимости E_D

$$\ln \frac{D}{D_0} = \frac{a}{R} - c_0 \frac{T_c}{RT} \quad (4.8)$$

Из уравнения (4.8) следует, что при $T = T_c$ отношение $\ln D/D_0$ является постоянной величиной. Применяя данное уравнение к различным полимерам при постоянной температуре ($T = \text{const}$), можно получить линейную зависимость $\ln D/D_0$ от T_c . Как видно из данных, приведенных на рис. 13, наличие линейной зависимости для высокоэластического состояния полимеров подтверждается фактическим материалом.

Между величиной D_0 и E_D существует связь⁶⁵

$$\lg D_0 = a + b \frac{E_D}{T} \quad (4.9)$$

где a и b — постоянные.

Решая совместно уравнения (4.8) и (4.9), получаем

$$\lg D = A - (BT_c/T) \quad (4.10)$$

Если учесть, что $P = D\sigma$ (где σ — растворимость газа в полимере) и что значения σ близки в случае растворимости одного газа в различных полимерах, а также,

что теплота растворения газов в полимерах ΔH мала¹², можно приближенно считать, что

$$\lg P \approx A_1 - (B_1 T_c / T) \quad (4.11)$$

Из уравнений (4.10) и (4.11) следует, что при постоянной температуре $\lg D$ и $\lg P$ должны быть пропорциональны температуре стеклования полимера.

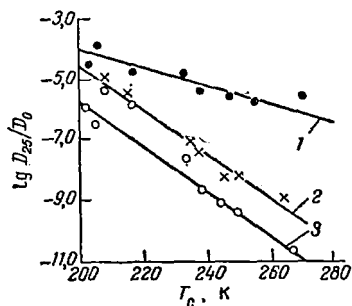


Рис. 13. Зависимость $\lg D_{25}/D_0$ от температуры стеклования эластомеров⁶⁴:

1—водород; 2—кислород; 3—азот.

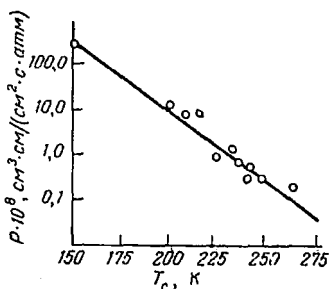


Рис. 14. Зависимость азотопроницаемости P некоторых эластомеров от температуры стеклования⁶⁴.

В табл. 7 и на рис. 14 приведены данные, свидетельствующие о том, что в области высокоэластического со-

Таблица 7. Газопроницаемость и температура стеклования некоторых полидиеновых эластомеров⁶⁴

Эластомер	$T_c, ^\circ K$	Газопроницаемость при 25 °C, $10^8 \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{c} \cdot \text{атм}$			
		водород	гелий	кислород	азот
Натуральный каучук	202	33,4	23,7	17,7	6,1
Полибутадиен	207	32,9	—	14,5	4,9
СКС-30	212	30,5	17,5	13,0	4,8
Пербунан 26	230	—	9,0	3,0	0,7
Неопрен	234	10,3	—	3,0	0,89
Хайкар OR-25	237	8,9	7,5	1,78	0,46
Пербунан 35	241	8,0	7,5	1,2	0,25
Метилкаучук	243	13,0	11,0	1,6	0,36
Хайкар OR-15	250	5,4	5,2	0,73	0,18
Сополимер изопрена с акрилонитрилом	268	5,7	5,9	0,65	0,14

стояния ($T > T_c$) действительно, имеет место линейная зависимость $\lg P$ от T_c .

Для полимеров олефинового ряда также может быть построена линейная зависимость $\lg P$ от T_c , однако график этой зависимости проходит несколько ниже линейной зависимости полидиенов, что определяется большей жесткостью основной цепи полиолефинов.

Наличие линейной зависимости между $\lg P$ и T_c в области высокоэластического состояния линейных аморфных полимеров позволяет оценивать влияние суммарного эффекта собственно гибкости цепной молекулы и

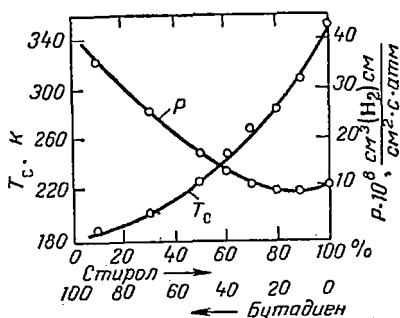


Рис. 15. Водородопроницаемость P и температура стеклования T_c сополимеров бутадиена со стиролом при 20 °C.

величины потенциальных барьеров, ограничивающих эту гибкость в конденсированной фазе. Интересно рассмотреть влияние на газопроницаемость этих факторов в отдельности. Как уже отмечалось, полиуглеводороды, характеризующиеся приблизительно одинаковыми величинами межмолекулярных сил, в зависимости от того, относятся ли они по строению основной цепи к полиолефинам или к полидиенам, имеют различную проницаемость благодаря меньшей гибкости цепных молекул полиолефинов.

Испытание сополимеров бутадиена со стиролом, имеющих приблизительно постоянные значения межмолекулярных сил, но значительно различающихся по гибкости участков цепных молекул⁶⁷, показали, что значения проницаемости убывают с повышением содержания стирола (рис. 15). Одновременно с увеличением

содержания стирола наблюдается и рост T_c , данные о которых взяты из работ^{68, 69}.

Если полимеры имеют одинаково построенную основную цепь и различаются лишь характером заместителей, можно считать, что основную роль в определении величины проницаемости будут играть межмолекулярные силы. В первом приближении величина межмолекулярных сил может быть оценена из плотности энергии когезии полимеров⁷⁰, рассчитанной на основании данных о набухании, дифференциальных теплотах растворения и др. Проницаемость должна находиться в обратной зависимости от плотности энергии когезии, так как последняя увеличивается с ростом полярности полимеров и плотности упаковки макромолекул⁹⁷. Значения плотности энергии когезии, взятые из работы Шварца⁸⁴, сопоставлены в табл. 8 с данными о водородопроницаемости некоторых полимеров.

Таблица 8. Зависимость проницаемости от плотности энергии когезии полимеров

Полимер (аморфное состояние)	Плотность энергии когезии при 25 °С, (кал/см ³) ^{1/2}	Водородопроницаемость при 20 °С, 10 ⁸ ·см ³ ·см/(см ² ·с·атм)
Полидиметилсилоксан	7,35	390
Натуральный каучук	8,22	34,6
Полибутадиен	8,35	27,0
СКС-30	8,48	25,2
Полихлоропрен	9,00	8,1
Бутадиен-акрилонитрильный сополимер, содержание CN		
18%	9,30	9,1
26%	9,50	4,5
40%	9,83	2,3
Поливинилхлорид	10,10	2,4
Поливинилацетат	11,05	2,0
Нитрат целлюлозы	14,85	1,45
Полиамид 6	15,05	0,7
Гидрат целлюлозы	15,65	0,01

Как видно из приведенных данных, четкой количественной зависимости между плотностью энергии когезии и газопроницаемостью установить нельзя. Наблюдается лишь общий качественный характер связи —

в большинстве случаев более высоким значениям плотности когезии соответствуют пониженные значения газопроницаемости. Некоторые полимеры, например полиизобутилен, полиэтилен, поливиниловый спирт, явно не укладываются даже в общий ход этой зависимости.

Можно предполагать, что для полиизобутилена интенсивность меж- и внутримолекулярного взаимодействия в макромолекулах, а также плотность упаковки⁹⁹ выше, чем для других известных полиолефинов, в связи с чем подвижность сегментов и газопроницаемость оказываются наименьшими⁹⁸.

Отсутствие количественной связи еще раз подтверждает сложный характер зависимости газопроницаемости от структуры полимеров, определяемой не только гибкостью цепных молекул и величиной межмолекулярного взаимодействия, но и плотностью упаковки, стерическими условиями, физическим состоянием полимера и другими факторами.

Газопроницаемость и молекулярная масса полимеров

Увеличение числа последовательно чередующихся звеньев в макромолекулах при полимеризации или поликонденсации приводит к постепенному изменению свойств полимера. Однако по достижении больших значений молекулярной массы показатели этих свойств стремятся к постоянному значению. Это относится к прочности, теплостойкости, твердости и ряду других физических свойств полимеров. Температура стеклования полимера также является функцией его молекулярной массы^{51, 71, 72}. С увеличением молекулярной массы температура стеклования вначале быстро повышается, а затем стремится к постоянному значению, которое зависит от кинетической гибкости цепи полимера. В полимерах с гибкими цепями температура стеклования приобретает постоянное значение⁷³, начиная с молекулярной массы порядка 1000—5000. В полимерах с жесткими цепями температуры стеклования становятся постоянными при молекулярных массах порядка 10 000—20 000⁷⁴. Биверс⁷⁵ определил зависимость температуры стеклования T_g полиакрилонитрила от среднечислового значения молекулярной массы M_n в интервале от 8240 до 3 260 000.

Полученные результаты хорошо описываются уравнением

$$T_c = T_c^\infty - \frac{a}{\bar{M}_n} \quad (4.12)$$

где a — постоянная; T_c^∞ — значение T_c при $\bar{M}_n \rightarrow \infty$.

Аналогичное уравнение было получено и в работе⁷⁶. Рассматривая зависимость газопроницаемости от молекулярной массы полимера, можно, по аналогии с температурой стеклования, предполагать, что в области высоких значений молекулярной массы, газопроницаемость не будет зависеть от молекулярной массы, так как область зоны активации при элементарном акте диффузии, или иначе размеры кинетического сегмента, значительно меньше длины молекулы полимера. Действительно, на примере пленок, изготовленных на основе фракционированного ацетата целлюлозы, было показано¹⁴, что изменение молекулярной массы ацетата целлюлозы в пределах 17 500—52 500 не сказывается на значении водородопроницаемости. В дальнейшем независимость коэффициентов газопроницаемости полимеров от молекулярной массы была подтверждена результатами испытаний пленок из фракций полистирола (9500—110 000) и полиизобутилена (35 000—274 000)¹. В последующем было отмечено^{77–81}, что газопроницаемость высокополимеров, а также соответствующие энергии активации процесса проницаемости не зависят от молекулярной массы полимера. Так, Хейс и Парк⁸² установили, что при диффузии бензола в каучук, молекулярная масса которого изменяется в пределах $3,5 \cdot 10^4$ — $3,3 \cdot 10^5$, коэффициент диффузии сохраняет постоянное значение.

Парк⁷⁷ на примере системы ацетон — полистирол установил, что десятикратное повышение молекулярной массы полистирола не сказывается на изменении скорости сорбции ацетона. Брандт⁸¹ наблюдал постоянство коэффициентов D и σ для полиэтиленов, среднечисловая молекулярная масса которых менялась в пределах $78 \cdot 10^3$ — $510 \cdot 10^3$.

В области сравнительно невысоких молекулярных масс полимеров можно ожидать наличия некоторой зависимости проницаемости от молекулярной массы аналогичной той, которая имеет место, например, в случае зависимости температуры стеклования от молекулярной

массы. Так, Фуруя⁸³, исследуя зависимость между вла-
гопроницаемостью P и молекулярными массами M
сравнительно низкомолекулярных полиизобутиленов, на-
шел, что эта зависимость может быть выражена следую-
щим эмпирическим уравнением

$$P = 1,08 \cdot 10^{-10} \cdot M^{-0,566} [\text{мол} \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.})] \quad (4.13)$$

(здесь M — рассчитано по вискозиметрическим данным)

$$[\eta] = 3,71 \cdot 10^4 \cdot P_v^{0,75}$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора в толуоле при 30 °С;
 P_v — средневискозиметрическая степень полимеризации.

Молекулярная масса полиизобутилена изменялась в
пределах от $4,54 \cdot 10^3$ до $24,5 \cdot 10^3$, а влапопроницаемость
в пределах $10,7 \cdot 10^{-13}$ — $2,21 \cdot 10^{-13}$ мол·см/(см²·с·см рт. ст.)
при 30 °С.

Эмпирический расчет коэффициентов проницаемости

Зависимость коэффициентов проницаемости от коэф-
фициентов диффузии и растворимости газов в полиме-
рах и отсутствие достаточно четких обоснований для
вычисления этих коэффициентов исходя из каких-либо
других свойств или строения полимеров не позволяют в
настоящее время подойти к теоретическому расчету ко-
эффициента проницаемости заданной системы газ — по-
лимер.

Согласно Роджерсу⁸⁵, коэффициент проницаемости
может быть эмпирически выражен как произведение
трех сомножителей: F , который определяется природой
полимера, G — природой диффундирующего вещества и
 H , который учитывает специфику взаимодействия поли-
мера и диффундирующего вещества. Коэффициент про-
ницаемости, таким образом, можно представить в виде:

$$P_{i,k} = F_{\text{полимера } i} \cdot G_{\text{вещества } k} \cdot H_{i,k} \quad (4.14)$$

Отношение коэффициентов проницаемости любой пары
диффундирующих веществ для одного и того же поли-
мера может быть представлено как

$$\frac{P_{i,k}}{P_{i,l}} = \frac{G_{\text{вещество } k}}{G_{\text{вещество } l}} \frac{H_{i,k}}{H_{i,l}} \quad (4.15)$$

Отношение коэффициентов для данного диффундирующего вещества в паре различных полимеров выразится как

$$\frac{P_{i,k}}{P_{j,k}} = \frac{F_{\text{полимер } i}}{F_{\text{полимер } j}} \frac{H_{i,k}}{H_{j,k}} \quad (4.16)$$

Для постоянных газов специфические взаимодействия газ — полимер незначительны и множитель H близок к единице. Пользуясь этим простым соотношением, можно приближенно предсказать величину коэффициента проницаемости для системы газ — полимер, если для нее в отдельности известны факторы F и G . Некоторые значения фактора F приведены ниже [$F \cdot G = = P \cdot 10^{10} \text{ см}^3 \cdot \text{мм} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.})$]:

Полимеры	F
Поливинилиденхлорид (саран)	0,0094
Полиэтилентерефталат	0,050
Хлорированный гидрокаучук (пλιο- фильм-NO)	0,080
Полиамид 6	0,10
Поливинилбутираль	2,5
Ацетат целлюлозы	5,0
Бутилкаучук	3,12
Метилкаучук	4,8
Пербунан 18	10,6
Неопрен	11,8
Полнэтилен ВД	20
Полибутадиен	64,5
Натуральный каучук	80,8
Газы	G
Азот	1,0
Кислород	3,8
Сероводород	21,9
Двуокись углерода	24,2

Аналогично можно определить и приближенные значения E_D , пользуясь факторизацией энергий активации диффузии газов в полимерах⁹⁶. Простой эмпирический метод расчета газопроницаемости полимеров в зависимости от их строения предложил Салам^{90, 91}. В качестве исходного газа был выбран кислород, а исходного полимера — полиэтилен. Структурные элементы цепной молекулы полиэтилена обозначаются некоторой произвольной величиной. Остальные полимеры, в частности производные винилового ряда, рассматриваются с точки зрения усложнения основной полиэтиленовой цепи путем вве-

дения в нее заместителей. Для новых элементов звеньев, содержащих заместители, подбирались такие числовые значения, при которых величины кислородопроницаемости полиэтилена и его замещенных находились бы на одной прямой на графике в полулогарифмических координатах. Было замечено, что значение кислородопроницаемости для группы $-\text{CH}_2-$ не однозначно для всех винильных полимеров, а зависит от степени кристалличности полимера. Виниловые полимеры поэтому были разделены на три группы: полимеры с высокой степенью кристалличности (более 60%), средней (30—60%) и условно аморфные со степенью кристалличности менее 30%.

Для того, чтобы получить значение кислородопроницаемости полимера, нужно сложить все числовые значения элементов основной цепи полимера и его заместителей. Сначала складываются индивидуальные значения для элементов основной цепи и заме-

ститителей, затем полученные данные делят на число атомов (или групп) в основной цепи. Полученная суммарная величина была названа «пермахором» полимера. Например, атактический полистирол должен иметь пермахор $10/N$ группы CH_2 (аморфной) $+4/N$ группы CH (аморфной) $+42/N$ фенильного заместителя. Так как в этом случае число групп в основной цепи равно 2, то пермахор π будет равен $5 + 2 + 21 = 28$.

Зависимость между кислородопроницаемостью и пермахором может быть выражена

$$P_{\text{O}_2} = 6,1 \cdot 10^{-9} \cdot e^{-0,115\pi} \quad (4.17)$$

где P_{O_2} — кислородопроницаемость полимера при 25 °C, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.})$; π — пермахор полимера (рис. 16).

Для других газов зависимости между пермахором и проницаемостью могут быть получены, исходя из известных соотношений между проницаемостью полимера по

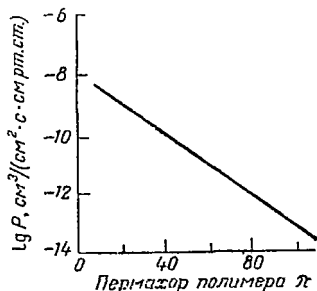


Рис. 16. Зависимость $\lg P$ от пермахора полимера при 25 °C.

данному газу и его кислородопроницаемостью. Так, для проницаемости по азоту и двуокиси углерода автор⁹⁰ рекомендует пользоваться выражениями

$$P_{N_2} = 1,52 \cdot 10^{-9} \cdot e^{-0,115\pi} \quad (4.18)$$

$$P_{CO_2} = 2,2 \cdot 10^{-8} \cdot e^{0,115\pi} \quad (4.19)$$

Зависимость проницаемости эластомеров по отношению к водяному пару от структуры макромолекул рассмотрена в работе⁹². Высказано предположение, что проницаемость эластомеров водяным паром должна быть тем больше, чем выше ненасыщенность молекулы, и тем меньше, чем больше боковых групп в молекуле, т. е. коэффициент проницаемости должен быть функцией выражения

$$\frac{1 - x/X}{(1 + y)/(2X + 2)} \quad (4.20)$$

где x — число двойных связей; X — общее число углеродных связей в главной цепи; y — число боковых групп.

Результаты расчетов коэффициентов проницаемости эластомеров хорошо согласуются с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А., ЖОХ, 14, № 6, 420 (1944).
2. Рейтлингер С. А., Успехи химии, 20, № 2, 213 (1951).
3. Sager T., J. Res. Nat. Bur. Stand., 13, 879 (1934).
4. Дринберг А. Я., Ж. физ. хим., 6, 870 (1935).
5. Sager T., Sucher M., J. Nat. Bur. Stand., 22, 1 (1939).
6. Klumb H., Dauscher R., Vakuum-Techn., 7, № 2/3, 36 (1958).
7. Simril V. L., Curry B. A., Mod. Plast., 36, № 11, 121 (1959).
8. Sager T., J. Res. Nat. Bur. Stand., 25, 308 (1940).
9. Roelig H., Rev. Gen. du Caout., 16, № 2, 80 (1939).
10. Amerongen G., J. Polymer Sci., 5, 307 (1950).
11. Amerongen G., J. Polymer Sci., 2, 324 (1947).
12. Amerongen G., J. Appl. Phys., 17, 972 (1948).
13. Yto Y., Chem. High Polymers, 18, № 18, 120 (1961).
14. Рейтлингер С. А., Панюнина Л. А., ЖПХ, 12, 886 (1939).
15. Рейтлингер С. А., Масленникова А. А., Ярхо И. С., Ж. техн. физ., 26, № 11, 2253 (1956).
16. Gregory J. B., Rubb. World, 133, № 3, 389 (1955).
17. Barrer R. M., Barrie J. A., Raman N. K., Polymer, 3, № 4, 595, 605 (1962).

18. Birdwhistell R. K., Quill L. L., Johnson R. E., Chem. Eng. News, 34, 4960 (1956).
19. Kammermeyer K., Ind. Eng. Chem., 49, № 10, 1625 (1957).
20. Murphy C., Saunder C., Smith D., Ind. Eng. Chem., 42, 2462 (1950).
21. Barry A., J. Appl. Phys., 17, 1020 (1946).
22. Warrick Z., Hinter M., Barry A., Ind. Eng. Chem., 44, 2196 (1952).
23. Новиков А. С., Калуженина К. Ф., Хим. пром., № 1, 21 (1954).
24. Андрианов К. А., Соболевский М. В., Высокомолекулярные кремнийорганические соединения. М., Оборонгиз, 1949.
25. Шакина Т. В., Захаров И. А., Хрипунов А. К., Козьмина О. П., Высокомол. соед., Б12, № 3, 174 (1970).
26. Morgan P. W., Ind. Eng. Chem., 45, № 10, 2298 (1953).
27. Долгопоск Б. А., Вестник АН СССР, 26, № 12, 3 (1955).
28. Sterstrom J. A., Hale W. F., J. Polymer Sci., pt. A, 3, № 11, 3242 (1965).
29. Рейтлингер С. А. Диссертация, М., 1967.
30. Alexopoulos Y. V., Barrie J. A., Tye Y. C., Fredrickson M., Polymer, 9, № 1, 55 (1968).
31. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б., Ж. физ. хим., 27, 176 (1953).
32. Бартев Г. М., ДАН СССР, 76, № 1, 89 (1951).
33. Тагер А. А., Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. См. с. 487.
34. Michaels A. S., Bixler H. Y., J. Polymer Sci., 50, № 154, 413 (1961).
35. Meyer G. E., Gibbs W. E., Naples F. Y. et al., Rubb. World, 136, № 4, 532 (1957).
36. Lasoski S. W., J. Appl. Polymer Sci., 4, № 10, 112 (1960).
37. Watanabe H., Schinoda K., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 60, № 6, 753 (1957).
38. Leer R. K., Package Eng., 10, № 3, 130 (1965).
39. Англ. пат. 932534, 31/VII (1963).
40. Раевский В. Г., Постригань М. В., Гуль В. Е., Пласт. массы, № 2, 45 (1966).
41. Пат. США 3136657, 9/X (1964).
42. Myers A. W., Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M., Patterson G. S., Hoffman A. S., Merrill E. W., J. Appl. Polymer Sci., 4, № 11, 159 (1960).
43. Myers A. W., Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M., Mod. Plast., 34, № 9, 157 (1957).
44. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955. См. с. 594.
45. Слонимский Г. Л. Гибкость цепных молекул. Краткая хим. энциклопедия. Т. I. М., «Советская энциклопедия», 1961. См. с. 881.
46. Mizushima S. Y., Shimanouchi T., J. Am. Chem. Soc., 86, № 17, 3521 (1964).
47. Тагер А. А., Каргин В. А., Коллоид. ж., 10, 455 (1948).
48. Гатовская Т. В., Павлюченко Г. М., Берестнев В. А., Каргин В. А., ДАН СССР, 143, № 3, 590 (1962).

49. Павлюченко Г. М., Гатовская Т. В., Каргин В. А., ДАН СССР, 147, № 1, 1950 (1962).
50. Рейтлингер С. А., Успехи химии и технологии полимеров, № 3, 184 (1960).
51. Бойер Р. Ф., Спенсер Р. С. Химия больших молекул. Сб. 2. М., Издательство, 1948. См. с. 9.
52. Бартенев Г. М., Лукьянов И. А., Ж. физ. хим., 29, 1486 (1955).
53. Boyer R. F., J. Appl. Phys., 25, № 7, 825 (1955).
54. Boyer R. F., Rubb. Chem. Techn., 36, № 5, 1303 (1963).
55. Привалко В. П., Липатов Ю. С., Высокомол. соед., A13, № 12, 2733 (1971).
56. Привалко В. П., Липатов Ю. С., Высокомол. соед., B12, 102 (1970).
57. Lawson A. W., J. Chem. Phys., 32, № 1, 131 (1960).
58. Simha R., Boyer R., J. Chem. Phys., 37, № 5, 1003 (1962).
59. Fox T., Flory R., J. Appl. Phys., 21, 581 (1950).
60. Ellerstein S. M., J. Polymer Sci., B1, № 6, 311 (1963).
61. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л., Высокомол. соед., 2, 221 (1960).
62. Boyer R., Spenser R., J. Appl. Phys., 22, 723 (1951).
63. Boyer R. F., J. Appl. Phys., 20, 540 (1949).
64. Бартенев Г. М., Рейтлингер С. А., Рубинштейн Б. Е., Ж. физ. хим., 30, № 3, 532 (1956).
65. Bagger R. M., Skirrow G., J. Polymer Sci., 3, 549 (1948).
66. Якубчик А. И., Субботин С. А., Громова Г. Н., Каучук и резина, № 7, 12 (1957).
67. Тагер А. А., Косова Л. К., Коллоид. ж., 17, № 5, 391 (1955).
68. Тагер А. А., Юрина И. А., ЖПХ, 28, № 12, 1327 (1955).
69. Nielsen L. E., Buchdahl R., Claver G. C., Ind. Eng. Chem., 43, № 2, 341 (1951).
70. Mark H., Ind. Eng. Chem., 34, 1343 (1942).
71. Jenckel E., Ueberreiter K., Z. physik. Chem., A182, 361 (1938).
72. Samcynsky T., Patterson D., J. Polymer Sci., 62, № 174, 151 (1962).
73. Каргин В. А., Соголова Т. И., Ж. физ. хим., 23, № 5, 530 (1949).
74. Каргин В. А., Малинский Ю. М., ДАН СССР, 72, 725 (1950).
75. Beevers R. B., J. Polymer Sci., pt. A-2, 12, 5257 (1964).
76. Ellerstein S. M., J. Polymer Sci., pt. B-2, 4, 379 (1964).
77. Park G. S., J. Polymer Sci., 11, № 2, 97 (1953).
78. Auerbach J., Miller W. R., Kuryla W. C., Gehman S. D., J. Polymer Sci., 28, 129 (1958).
79. Hutcheon A. T., Kokes R. J., Hoord J. L., Long F. A., J. Chem. Phys., 20, 1232 (1952).
80. Brubaker D., Kammermeyer K., Ind. Eng. Chem., 45, 1149 (1953).
81. Brandt W. W., J. Polymer Sci., 41, № 138, 403 (1959).
82. Hayes M. Y., Park G. S., Trans. Faraday Soc., 51, № 8, 1134 (1955).
83. Furuya, J. Polymer Sci., 17, 145 (1955).

84. Шварц А. Г., Коллоид. ж., 18, № 6, 755 (1956).
85. Роджерс К. Е. Конструкционные свойства пластмасс. М., «Химия», 1967. См. с. 242.
86. Barrer R. M., Chio H. T., J. Polymer Sci., C, № 10, 111 (1965).
87. Чучин А. Е., Пласт. массы, № 3, 69 (1968).
88. Колядина Н. Г., Езжев А. П., Бартенев Г. М., Голован Э. Н. В сб. «Резина — конструкционный материал современного машиностроения». М., «Химия», 1967, См. с. 312.
89. Werner H., Rubb. Chem. Techn., 37, № 1, 164 (1964).
90. Salame M., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 8, № 1, 137 (1967).
91. Salame M., Pinsky J., Mod. Packaging, 36, № 3, 153 (1962).
92. Юенар Y., J. Polymer Sci., B3, № 8, 663 (1965).
93. Conner W. P., Schertz G. L., SPE Trans., 3, 186 (1963).
94. Бреслер С. Е., Френкель Я. И., Ж. эксп. теорет. физ., 9, 9 (1939).
95. Fels M., Huang R. Y. M., J. Appl. Polymer Sci., 14, № 3, 537 (1970).
96. Frisch H. L., Kwei T. K., J. Polymer Sci., B7, № 11, 789 (1970).
97. Wolstenholme W. E., Polymer Eng. Sci., 8, № 2, 142 (1968).
98. Громов В. К., Чалых А. Е., Васенин Р. М., Воюцкий С. С., Высокомол. соед., 7, № 5, 802 (1965).
99. Клименков В. С., Каргин В. А., Китайгородский А. И., Ж. физ. хим., 27, 8, 1217 (1953).
100. Nakagawa Tsutomu, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 72, № 3, 723 (1969).
101. Huang H. Y., Kanitz P. Y., J. Appl. Polymer Sci., 13, № 4, 669 (1969).
102. Эренбург Е. Г., Писарева Е. П., Поддубный И. Я., ДАН СССР, 180, 1395 (1968).
103. Карташева Г. Г., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я., Высокомол. соед., B11, 693 (1969).
104. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Еремина М. А., Высокомол. соед. A10, 1381 (1968).
105. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Гречановский В. А., Каучук и резина, № 2, 6 (1971).
106. Pasternak R. A., Christensen M. V., J. Polymer Sci., pt. A-2, 9, № 7, 2105 (1971).

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННО-СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пространственно-структурированные полимеры характеризуются наличием поперечных химических связей между отдельными линейными цепными молекулами. Поперечные связи могут возникать в результате химических реакций бифункциональных низкомолекулярных соединений с полимерами или при взаимодействии свободных макрорадикалов.

В результате образования пространственной структуры изменяются основные свойства линейных полимеров и в первую очередь механические свойства: увеличивается прочность при растяжении, повышается твердость и упругость, снижается пластичность и текучесть, возрастает модуль упругости^{1, 2}.

Одновременно повышается температура стеклования и уменьшается растворимость полимеров. Структурирование полимеров широко используется в технике при вулканизации каучуков, термоотверждении смол, дублировании белковых соединений (например, кожи), окислительном отверждении масел. Большое значение имеют также процессы структурирования, протекающие при термоокислительном и фотохимическом старении полимеров. Во всех перечисленных примерах процессы образования поперечных сшивок оказывают весьма существенное влияние на газо- и паропроницаемость как промежуточных, так и конечных продуктов структурирования.

Образование поперечных связей между молекулами снижает гибкость цепных молекул, обедняет конфигурационный набор и, следовательно, способствует уменьшению проницаемости полимеров³. Известно, что пространственно-структурированные полимеры с большой плотностью поперечных связей, например бакелит и эбонит⁴, характеризуются весьма низкими значениями газопроницаемости.

Одним из практически важных случаев пространственного структурирования является образование химических связей при вулканизации каучуков.

Впервые Эдвардс и Пиккеринг⁵ обнаружили, что вулканизация каучука способствует уменьшению газопроницаемости. Амеронген⁶ установил, что между количеством связанной серы (до 5%) и газопроницаемостью резин на

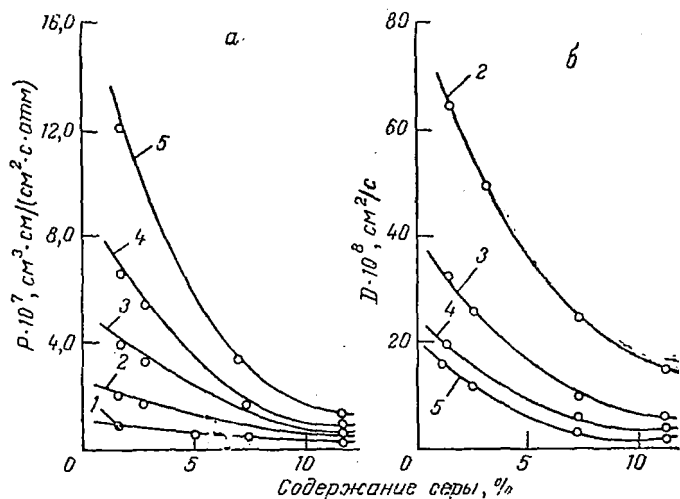


Рис. 17. Влияние содержания связанной серы на коэффициенты проницаемости (а) и диффузии (б) газов в натуральном каучуке при 80 °С⁸:

1—азот; 2—метан; 3—этан; 4—н-пропан; 5—н-бутан.

основе натурального каучука существует линейная зависимость. Аналогичные выводы были сделаны и в работе⁷.

Детальные исследования газопроницаемости каучука, вулканизованного серой, были проведены Баррером и Скирроу⁸, которые показали, что зависимость коэффициентов проницаемости и диффузии газов от количества связанной каучуком серы имеет нелинейный характер (рис. 17).

Использование диффундирующих молекул различных размеров (N_2 , CH_4 , C_2H_6 , $n-C_3H_8$, $n-C_4H_{10}$) и изменение числа химических связей позволили проверить возможность применения теории зон Баррера к полимерам,

содержащим поперечные связи между макромолекулами.

Было обнаружено, что с увеличением числа углеродных атомов в молекулах углеводородов, диффундирующих через каучук, коэффициенты проницаемости возрастают, а коэффициенты диффузии уменьшаются, что обусловлено более быстрым ростом коэффициентов растворимости газов в каучуке.

Помимо общего снижения значений коэффициентов газопроницаемости, увеличение густоты химических связей между макромолекулами в полимере, находящемся в высокоэластическом состоянии, сопровождается⁸ увеличением значений энергии активации проницаемости E_p и диффузии E_D , а также значений предэкспоненциального фактора D_0 . Величины энергии активации E_D и фактора D_0 возрастают с увеличением размеров молекул, диффундирующих в структурированных полимерах. Если считать, что с увеличением густоты химических связей плотность энергии когезии в сшитом каучуке заметно не меняется, то наблюдаемое повышение E_p , E_D и D_0 может быть объяснено увеличением размеров зоны, необходимой для элементарного акта диффузии. Повышение энергии активации с увеличением числа химических связей между молекулами полимера может быть также объяснено исходя из теории переходного состояния.

Зависимость коэффициентов диффузии и растворимости изомерных газообразных углеводородов изобутана, нормального и изопентана в каучуке от различного числа химических связей между макромолекулами изучалась Эйткенем и Баррером⁹ при различных концентрациях и температурах. Средняя молекулярная масса M_c участка цепной молекулы между химическими связями составляла $3,78 \cdot 10^3$, $5,07 \cdot 10^3$ и $22 \cdot 10^3$. Было показано, что растворимость газов в сшитых полимерах подчиняется закону Генри и несколько уменьшается с уменьшением M_c , а логарифм растворимости линейно зависит от $1/T$. Коэффициент диффузии D_c , приведенный к $c = 0$, линейно уменьшается с ростом $1/M_c$, а также с увеличением минимального сечения молекул.

Хейс и Парк¹⁰ исследовали влияние степени пространственного структурирования на коэффициент диффузии бензола в сшитом каучуке с числом углеродных

атомов между узлами 53, 177, 181 и 3800. Было показано, что в зависимости от степени структурирования кривые сорбции имеют различный наклон, но линейная зависимость количества сорбированного вещества от корня из времени не нарушается. Это свидетельствует о том, что пространственное структурирование не приводит к появлению временных эффектов, влияющих на диффузию.

Наблюдаемые отклонения⁴⁶ могут быть связаны с напряжениями, возникающими в полимере за счет изменения его объема при набухании. Наклон зависимости $\lg D_c$ от объемной доли растворителя больше для сшитых полимеров, так как в этом случае коэффициент диффузии в большей степени зависит от концентрации бензола. Влияние пространственного структурирования полибутадиена на коэффициент диффузии фенил- β -нафтиламина, представляющего собой один из наиболее распространенных ингибиторов в резиновой промышленности, было изучено в работе¹⁴. Густота сетки варьировалась за счет содержания серы и времени вулканизации. На рис. 18 приведена зависимость коэффициента диффузии фенил- β -нафтиламина от густоты пространственной сетки, выраженной условно через значения равновесного модуля резины. Известно, что равновесный модуль пропорционален числу эффективных цепей пространственной сетки в единице объема резины, согласно формуле, предложенной Бартеневым и Виницкой¹⁵. Увеличение равновесного модуля, а следовательно, и густоты пространственной сетки, сопровождается значительным снижением коэффициентов диффузии фенил- β -нафтиламина в резине, аналогично снижению коэффициентов диффузии газов в резинах.

Результаты исследования температурной зависимости коэффициентов диффузии фенил- β -нафтиламина в полибутадиене с различной густотой пространственной сетки,

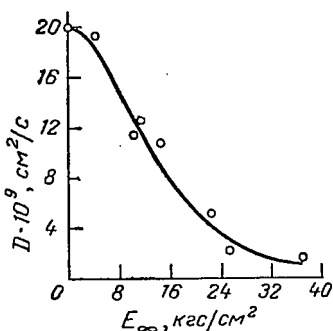


Рис. 18. Зависимость коэффициента диффузии D фенил- β -нафтиламина от равновесного модуля E_{∞} сшитого бутадиенового каучука при 20°C¹⁴.

выраженные в координатах $\lg D - 1/T$, приведены на рис. 19. С увеличением равновесного модуля резин энергии активации диффузии, вычисленная по экспоненциальной зависимости D от T для интервала температур 20—40 °C, также возрастает.

Кривые $\lg D - 1/T$ с повышением температуры постепенно сближаются, что свидетельствует об уменьшении влияния густоты сетки на коэффициенты диффузии. Можно предполагать, что при температурах порядка

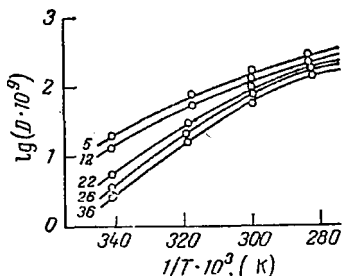


Рис. 19. Зависимость $\lg D$ фенил- β -нафтиламина в резинах (НК) от температуры¹⁴. Цифры на кривых — равновесный модуль резины E_∞ в кгс/см².

160—180 °C скорость диффузии фенил- β -нафтиламина в резинах будет практически одинакова как в пространственно-структурированном, так и в неструктурированном каучуке. Интересно отметить, что подобного рода подвижность пространственных структур резины при повышенных температурах наблюдалась также и при исследованиях механических свойств резин^{16, 17}.

Специфические свойства пространственно-структурированных полимеров зависят от числа, регулярности расположения и природы химических поперечных связей¹¹. Определение зависимости газопроницаемости от количества связанной каучуком серы, как это было сделано в работах^{6, 8}, не позволяет однозначно ответить на вопрос о влиянии густоты поперечных связей, так как известно, что сера, помимо образования поперечных мостичных связей, может присоединяться также и внутримолекулярно.

Образовавшиеся в результате присоединения серы к каучуку группы $-S-S-$, $-SH$ и другие, обладают полярностью, что способствует повышению межмолекулярного взаимодействия и понижению газопроницаемости. Действительно, тиоколы — линейные полимеры, содержащие значительное количество серы как в основной цепи, так и в виде боковых групп, характеризуются пониженной газопроницаемостью^{12, 13}. Газопроницаемость тиокола, содержащего серу лишь в основной цепи (ди-

сульфид), может быть значительно понижена в результате присоединения серы в виде боковых групп к основной цепи молекулы (тетрасульфид). Незначительной проницаемостью обладает также эбонит. Для выяснения влияния природы мостиковых связей на газопроницаемость структурированных полимеров была исследована¹⁸ азотопроницаемость пространственно-структурированных полибутадиенов, отличающихся химической природой поперечных связей, густота которых характеризовалась значением условно-равновесного модуля, определявшегося по методике, описанной в работе¹⁹.

Образование пространственных сеток в полибутадиене (СКБ-40) достигалось нагреванием (при 220°C), облучением ⁶⁰Со, нагреванием с серой. Густота сеток варьировалась как за счет времени нагревания или облучения, так и путем изменения содержания вулканизующих агентов. Предполагалось, что при высокой температуре (220°C) пространственное структурирование преимущественно протекает за счет раскрытия двойных связей, при облучении ⁶⁰Со возникали С—С связи, при вулканизации с тиурамом — моносульфидные, а с дифенилгуанидином — преимущественно полисульфидные²⁰.

Для оценки влияния дополнительных межмолекулярных связей, возникающих при введении в каучук серы, на изменение газопроницаемости было предварительно проведено изучение газопроницаемости полибутадиена, содержащего растворенную, внутримолекулярно-связанную и мостичную серу¹⁸. Полученные результаты приведены на рис. 20. Растворенная сера, концентрация пересыщенных растворов которой в полибутадиене при 20°C не превышает 2%, не оказывает существенного влияния на азотопроницаемость каучука. Небольшое изменение проницаемости наблюдается также и в случае внутримолекулярно-связанной серы (кривая 2 — для

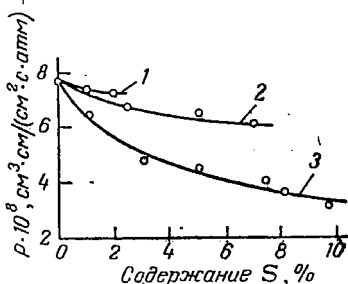


Рис. 20. Зависимость азотопроницаемости P полибутадиена от содержания серы при 20°C¹⁸.

1 — растворенная сера; 2 — внутримолекулярно-связанная сера; 3 — вулканизат с серой и дифенилгуанидином.

продукта взаимодействия диенов с меркаптаном). Наибольший эффект в снижении проницаемости полибутадиена вызывает сера, способствующая образованию пространственной структуры (кривая 3 — серный вулканизат с дифенилгуанидином).

Таким образом, мостичные серные связи, возникающие между цепными молекулами полимера, оказывают более сильное влияние на понижение газопроницаемости, чем одноименное количество содержащих серу групп, соединенных внутримолекулярно. Наличие зависимости газопроницаемости от условно равновесного модуля высокоэластичности позволяет также установить

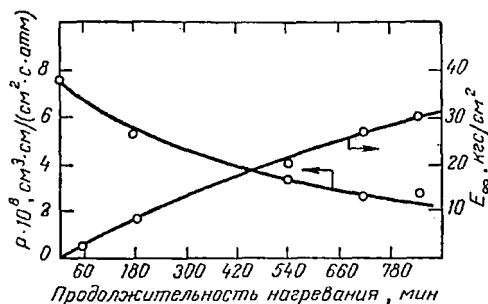


Рис. 21. Зависимость равновесного модуля E_∞ и азотопроницаемости P полибутадиена от продолжительности нагрева (220°C)¹⁸.

связь между газопроницаемостью и концентрацией узлов пространственной сетки.

На рис. 21 приведена характерная зависимость азотопроницаемости и условно равновесного модуля эластичности от времени нагрева полибутадиена в прессе при 220°C . Уменьшение проницаемости, наблюдающееся в процессе пространственного структурирования, сопровождается обратно пропорциональным увеличением равновесного модуля. Соотношение между газопроницаемостью и равновесным модулем может быть выражено при помощи простой зависимости

$$\lg P = \lg P_1 - kE_\infty \quad (5.1)$$

где P и P_1 — газопроницаемости вулканизата и каучука соответственно; E_∞ — равновесный модуль высокоэластичности; k — коэффициент пропорциональности.

Зависимости $\lg P$ от E_∞ при различных температурах показаны на рис. 22. Как следует из полученных данных, химическая природа связи не оказывает существенного влияния на изменение газопроницаемости при увеличении густоты пространственной сетки. При одном и том же значении модуля газопроницаемость приблизительно постоянна для сеток различной химической природы. Однако этот вывод может быть сделан только по отношению к достаточно редким сеткам (до $E_\infty = 30 - 40$ кгс/см²), так как при более плотных сетках

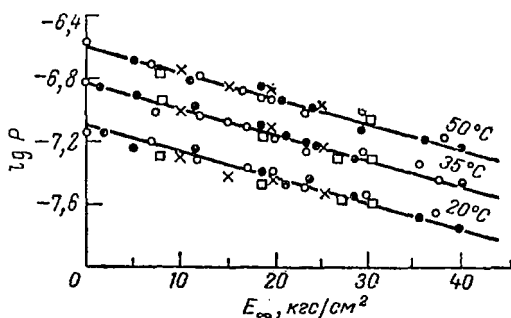


Рис. 22. Зависимость азотопроницаемости P от равновесного модуля E_∞ полибутадиена:

X — облучение ⁶⁰Co; O — нагревание с серой и дифенилгуанидином; ● — нагревание с серой и тиурамом; □ — нагревание на воздухе при 220 °C¹⁸.

возможно проявление индивидуального влияния природы связей на газопроницаемость полимеров. Для редких сеток основная роль в снижении гибкости цепных молекул и уменьшении проницаемости принадлежит мостичной связи, по сравнению с которой межмолекулярные силы, обусловленные химической природой этой связи, в первом приближении не имеют существенного значения. Шанин²¹ исследовал диффузию и растворимость кислорода и водорода в натрийбутадиеновом каучуке при 40—100 °C в зависимости от степени его окисления, которая определялась по числу молей O₂, поглощенных молем (54 г) каучука. Характер изменения коэффициентов диффузии и проницаемости в частном случае при изучении переноса кислорода при 40 °C показан в табл. 9.

Таблица 9. Зависимость коэффициентов диффузии и проницаемости для натрийбутадиенового каучука при 40 °С от степени его окисления²¹

Степень окисления каучука, ммоль O ₂ /моль каучука	Коэффициент диффузии O ₂ , D·10 ⁸ см ² /с	Коэффициент проницаемости каучука, P·10 ⁸ , см ³ ·см/(см ² ·с·атм)
0	0,92	8,6
50	1,18	10,6
150	0,21	0,17
250	0,061	0,025
350	0,048	0,033
450	0,044	0,023

При окислении натрийбутадиенового каучука одновременно могут протекать процессы структурирования и образования полярных групп, причем оба эти процесса способствуют уменьшению коэффициентов проницаемости и диффузии кислорода в полимере. Общая направленность процессов в этом случае в известной мере аналогична вулканизации каучука серой, где, как уже отмечалось, могут иметь место как процессы структурирования, так и внутримолекулярное связывание серы каучуком.

Одновременное образование сетчатой структуры и появление полярных групп является также причиной уменьшения проницаемости покрытий на основе эпоксидных смол при их окислении²². В работе²³ показано существование непосредственной связи между проницаемостью пленок и густотой пространственной сетки для пленок из высыхающих масел, приготовленных на основе триглицеридов чистых жирных кислот, содержащих различное исходное количество двойных связей.

Газопроницаемость поливинилхлорида, структурированного облучением и модифицированного прививкой N-метилдитиокарбоната, при температурах выше и ниже T_с была исследована в работе⁴⁸. По данным, полученным авторами, газопроницаемость привитого поливинилхлорида после облучения понижается.

Влияние густоты пространственной сетки и типа поперечных связей на воздухопроницаемость вулканизатов натурального (НК) и бутадиен-стирольного (СКС-30) каучуков исследовалось также в работе²⁴,

Воздухопроницаемость образцов определяли измерением скорости натекания через резиновые прокладки²⁵, а густоту пространственной сетки оценивали условно равновесным модулем. Полученные результаты позволили установить, что между количеством связанной серы и воздухопроницаемостью резин, а также между $E^{1/2}$ и воздухопроницаемостью существует приблизительно прямо пропорциональная зависимость. При исследовании влияния типа различных поперечных связей (моносульфидные, полисульфидные и связи $-C-S-$) на коэффициент воздухопроницаемости вулканизатов СКС-30 было также установлено²⁴, что при одном и том же значении модуля (20 кгс/см^2) вулканизаты СКС-30 имеют одинаковую воздухопроницаемость независимо от типа связей. В работе²⁴ зависимость проницаемости от изменения модуля вулканизатов выражается уравнением

$$P = P_0 - aE^{1/2} \quad (5.2)$$

где P_0 — проницаемость невулканизованного каучука; a — постоянная.

Рост числа узлов пространственной сетки в полимере сопровождается повышением температуры стеклования. Температура стеклования и газопроницаемость полимеров зависят также от гибкости цепных молекул. Изменение этих величин при образовании химических связей между молекулами полимера может быть выражено графически²⁶ в виде зависимости коэффициентов проницаемости от температуры стеклования вулканизатов натурального каучука с различным содержанием связанной серы, построенной по данным работ^{8, 27} (рис. 23).

При радиоллизе или фотоллизе полимеров протекают процессы деструкции, сопровождающиеся в большинстве случаев процессами последующего пространственного структурирования. Если радиоллиз или фотоллиз полимеров проводится в присутствии кислорода, то в по-

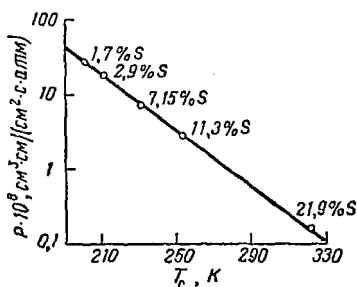


Рис. 23. Зависимость азотопроницаемости P от температуры стеклования T_c вулканизатов натурального каучука с различным содержанием связанной серы²⁶.

лимере наряду с поперечными связями образуются также связи, содержащие кислород²⁸.

В результате пространственного структурирования, сопровождающегося в ряде случаев появлением полярных групп в полимерах, подвергавшихся воздействию ионизирующих или электромагнитных излучений, наблюдается уменьшение газопроницаемости^{29, 30, 47}. Влияние радиоллиза на газопроницаемость изучалось в основном на примере полиэтилена^{31, 32} и фторопластов⁴⁹. В работе³¹ было исследовано влияние γ -излучения на газопроницаемость полиэтиленовых пленок по отношению к газам N_2 , O_2 , CO_2 и парам CH_3Br в интервале температур 0—45 °C. Некоторые из полученных автором результатов приведены в табл. 10.

Таблица 10. Влияние γ -излучения на проницаемость полиэтилена при 15 °C

Газ	Проницаемость 10^8 , $cm^3 \cdot cm / (cm \cdot c \cdot atm)$		
	исходный необлученный полиэтилен	полиэтилен, облученный дозой 10^7 рентген	полиэтилен, облученный дозой 10^8 рентген
Азот	0,60	0,59	0,33
Кислород	2,10	—	1,16
Двуокись углерода	10,0	9,90	5,53

Как видно из табл. 10, заметное изменение проницаемости полиэтиленовой пленки наблюдается лишь при дозе 10^8 рентген. Было подсчитано³³, что облучение полиэтилена при дозе 10^7 рентген соответствует образованию одной поперечной связи на 600 звеньев, а при дозе 10^8 рентген — одной связи на 60 звеньев цепной молекулы. Считая, что длина сегмента для полиэтилена составляет около 60 звеньев³⁴, можно предполагать, что заметное изменение проницаемости полимера при структурировании наблюдается лишь тогда, когда расстояние между узлами пространственной сетки будет соизмеримо с длиной сегмента полимера при данной температуре.

Исследования температурной зависимости газопроницаемости облученного и необлученного полиэтилена

показали³¹, что основные изменения при этом относятся к фактору P_0 , в то время как значение энергии активации проницаемости E_p остается почти без изменения (табл. 11).

Таблица 11. Изменение значений P_0 и E_p полиэтилена при γ -излучении

Полиэтилен	Азот	Кислород	Двуокись углерода	Бромистый метил
Необлученный и облученный дозой 10^7 рентген				
P_0	0,66	0,089	0,081	0,021
E_p	11,8	9,9	9,0	7,1
Облученный дозой 10^8 рентген				
P_0	0,23	0,023	0,023	0,026
E_p	11,6	9,5	8,6	7,6

На примере определения растворимости паров CH_3Br в облученном и необлученном полиэтилене было показано, что облучение мало влияет на растворимость. Следует считать, что изменение газопроницаемости полиэтилена может быть отнесено в основном за счет изменения коэффициента диффузии.

Учитывая, что энергия активации диффузии после облучения полиэтилена не изменяется и что уменьшение коэффициента диффузии вызвано почти исключительно изменением предэкспоненциального фактора D_0 , следует считать, что снижение газопроницаемости определяется в основном уменьшением энтропии активации диффузии.

Влияние γ -излучения на диффузию He, Ar и Xe через пленки полиэтилена, полиамида 54/10, метилолполиамида 2/10, каучука СКС-30 и политетрафторэтилена изучалось в работах³⁵. Коэффициенты D и P по гелию после дозы 400 Мрад при 25 °С и 95 °С для полиэтилена и полиамидов уменьшались. Для политетрафторэтилена и поливинилхлорида после облучения наблюдалось резкое увеличение скорости диффузии газов, что, по-видимому, можно объяснить эффектом растрескивания пленок полимеров, находящихся в стеклообразном со-

стоянии или характеризующихся высокой степенью кристалличности под влиянием выделяющихся при радиоллизе газов из полимера³⁶. Значения E_p и E_D с увеличением дозы облучения для полиамидов несколько возросли, а для полиэтилена уменьшались; после дозы 400 Мрад они оставались постоянными.

Растворимость газов и паров в пространственно-структурированных полимерах подробно изучена Фришем и Станнетом³⁷. Для расчета сорбции газов и паров в сшитых полимерах была использована сорбционная изотерма Баррера³⁸, видоизмененная путем учета свободной энергии при эластическом расширении полимерной сетки в соответствии с теорией Флори³⁹. Расчеты показали, что для постоянных газов, в частности для N_2 , O_2 , а также и для CO_2 , концентрация поперечных связей существенно не влияет на растворимость.

Чмутов и Финкель⁵⁰ исследовали изменение влагопроницаемости облученного на воздухе полиэтилена в зависимости от дозы облучения ^{60}Co в пределах 46—300·10⁸ рентген. С увеличением дозы облучения D уменьшался, а P и σ — увеличивались. Авторы считают, что коэффициент растворимости σ воды в полиэтилене увеличивался в результате общего повышения полярности полиэтилена, D уменьшался за счет образования поперечных сшивок, а увеличение P являлось следствием быстрого возрастания σ .

В исследовании Бикслера и др.⁴⁰, посвященном диффузии гелия, азота, метана и пропана в образцах полиэтилена низкой плотности, было показано, что при облучении на воздухе при температурах от 0 до 55°C изменяется не только морфология, но и топология и химическая структура полиэтилена. Это в свою очередь влияет на процесс диффузии газов в полиэтилене. В результате облучения в полиэтилене возникают поперечные сшивки, несколько изменяется степень кристалличности и появляются полярные кислородсодержащие группы.

Появление поперечных сшивок приводит к ограничению подвижности цепных молекул и, как следствие, к понижению коэффициентов диффузии.

Небольшое уменьшение степени кристалличности способствует повышению коэффициентов диффузии и растворимости газов. Наконец, изменение химической

структуры и повышение общей полярности полимера приводят также к уменьшению коэффициентов диффузии и растворимости газов вследствие повышения плотности когезии полимера. Результаты определения P , D , σ , E_p , E_D и ΔH для изученных газов приведены в табл. 12.

Таблица 12. Влияние γ -излучения на основные параметры переноса газов в полиэтилене низкой плотности

Газ	Пленки из полиэтилена	$P \cdot 10^8$, ($\text{см}^3 \cdot \text{см})/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot$ $\cdot \text{атм})$	$D \cdot 10^8$, $\text{см}^2/\text{с}$	σ , $\text{см}^2/(\text{см}^3 \cdot \text{атм})$	E_p , ккал/моль	E_D , ккал/моль	ΔH , ккал/моль
He	Необлученная	4,3	7,70	0,0056	7,4	5,6	1,8
He	Облученная	4,4	5,40	0,0081	7,7	4,7	3,0
N ₂	Необлученная	0,78	0,29	0,026	10,6	9,7	0,9
N ₂	Облученная	0,70	0,19	0,035	11,5	10,5	1,0
CH ₄	Необлученная	2,80	0,18	0,15	10,9	11,3	-0,4
CH ₄	Облученная	1,90	0,095	0,21	11,5	11,5	0,0
C ₃ H ₈	Необлученная	6,9	0,026	2,5	11,7	15,1	-3,4
C ₃ H ₈	Облученная	3,9	0,0117	3,4	12,6	15,3	-2,7

Примечание. Пленки облучали γ -лучами ^{60}Co , интегральная доза составляла 10^6 рентген, интенсивность облучения $1,34 \cdot 10^6$ рентген/ч.

Авторы ⁴⁰ считают, что влияние радиации на сорбционные свойства полиэтилена объясняется главным образом химическими изменениями в полимере. Влияние этих химических изменений позволяет объяснить изменение растворимости и теплот растворения газов в полиэтилене. Как видно из данных, приведенных в табл. 12, при облучении полиэтилена наблюдается уменьшение коэффициентов диффузии (возрастающее с увеличением размеров диффундирующих молекул) и небольшое увеличение энергий активации диффузии. Предполагается, что при облучении полиэтилена происходит пространственно-неравномерное образование поперечных связей, приводящее к возникновению участков полимера с высокой плотностью сшивок. Эти участки вероятно расположены друг от друга на расстояниях, больших, чем протяженность зоны активации. В этом случае E_D должна оставаться постоянной, а коэффициенты диффузии

должны уменьшаться вследствие уменьшения числа путей в полимере, через которые осуществляется диффузия, и возрастания средней длины пути диффундирующих молекул.

Большинство рассмотренных выше работ о зависимости диффузионной проницаемости от степени пространственного структурирования относится к редкосшитым полимерам, находящимся в эластическом состоянии.

Систематических исследований влияния плотности сетки в широком интервале отрезков цепи между узлами сетки на диффузионный перенос низкомолекулярных веществ в сшитых полимерах до последнего времени не проводилось. Это, прежде всего, связано с большими трудностями как в области синтеза строго регулярных сетчатых структур, так и в методике оценки степени их сетчатости. Оба эти вопроса относятся к еще нерешенным проблемам науки о полимерах.

Одна из первых работ в этой области была посвящена синтезу регулярно построенных сетчатых полиуретанов различной химической природы и разной степени сшивания, полученных на основе сложных полиэфиров и толуилендиизоцианатов, и исследованию их физико-химических и механических свойств^{41, 42}. Синтезированные полиуретаны представляли собою эластомерные продукты. Для исследования термодинамики набухания более частых и жестких сеток были использованы сополимеры стирола с дивинилбензолом, различающиеся содержанием последнего. Показано, что густота сетки не влияет на сорбционную способность, свободную энергию и энтропию смешения пространственных полимеров до тех пор, пока молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки (M_c) много больше величины термодинамического сегмента. Если эти величины соизмеримы, то свободная энергия и энтропия смешения уменьшаются с увеличением частоты сетки.

Подробное исследование диффузии и растворимости газов в полимерах, характеризующихся высокой степенью пространственного структурирования, было проведено Баррером, Барри и Уонгом⁴³. Авторы изучали диффузию и растворимость He, H₂, Ne, Ar, Kr, O₂, N₂, CH₄ и CO₂ в полимерах, полученных сополимеризацией смесей тетраэтиленгликольдиметакрилата (TEGDM) с

этилакрилатом, содержащих 100, 80, 60, 40 и 20 мол. % TEGDM. Молекулярная масса отрезков цепи между сшивками (M_c) в полученных сополимерах изменялась от 350 до 750.

Было показано, что коэффициент проницаемости уменьшается с увеличением числа узлов сетки, причем относительное уменьшение его тем сильнее, чем больше диаметр молекулы диффундирующего газа (рис. 24).

Коэффициенты растворимости газов меняются с повышением степени сшивания незначительно, вследствие чего изменение проницаемости зависит почти полностью от изменения значений коэффициентов диффузии. Изменение D рассмотрено на основе теорий переходного состояния и активированных зон. В работе ⁴⁴ изучены процессы сорбции и диффузии гелия и паров воды в полиметиленоксифениленах сетчатого строения. Полиметиленоксифенилены с заранее заданной плотностью

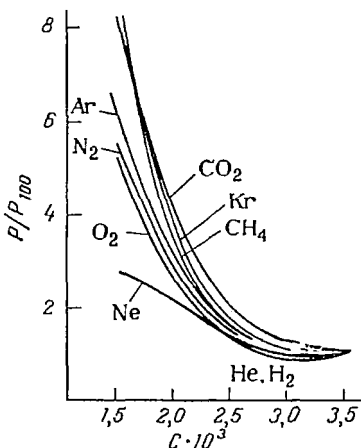


Рис. 24. Зависимость относительной проницаемости P/P_{100} от плотности поперечных сшивок ⁴³.

узлов сетки получали поликонденсацией триметилолфенола и олигометилбензолов различного строения. Установлено ⁴⁵, что при низкой относительной влажности вода пластифицирует полимер, блокируя водородные связи между фенольными группами. С повышением относительной влажности происходит агрегирование воды, и часть оставшихся водородных связей разрушается в результате напряжений набухания. Гелиопроницаемость, коэффициент диффузии воды и деформируемость полимера с повышением плотности сетки уменьшаются, энергия активации диффузии воды и гелия остается неизменной, а сорбция воды и напряжение в полимере возрастают. Интересно отметить, что исследованные авторами резиты (полиметиленоксифенилены) характеризуются даже при очень высоких плотностях сетки процессом

переноса, основанном на механизме активированной диффузии, в отличие от ранее исследованных густосетчатых полиэфиров⁴³, в переносе газов в которых при высоких плотностях сеток начинают сказываться структурные дефекты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. М., Издательство. 1952. См. с. 253.
2. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М., «Химия», 1964. См. с. 131.
3. Рейтлингер С. А. В сб. «Успехи химии и технологии полимеров». Сб. 3. М., Госхимиздат, 1960. См. с. 184.
4. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 35, 544 (1940).
5. Edwards J. D., Pickering S. F., Bur. Standards, Sci. Paper, № 16, 387 (1920).
6. Amerongen G. J., Rev. Gen. du Caoutch., 21, № 3, 50 (1944).
7. Carpenter A. S., Twiss D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 99 (1940).
8. Barrer R. M., Skirrow G. J., J. Polymer Sci., 3, № 4, 549, 564 (1948).
9. Aitken A., Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 51, № 1, 116 (1955).
10. Hayes M. Y., Park G. S., Trans. Faraday Soc., 51, № 8, 1134 (1955).
11. Догадкин Б. А., Резниковский М. М., Успехи химии, 24, 801 (1955).
12. Sager T. R., J. Res. Nat. Bur. Stand., 19, 181 (1937).
13. Meyer G. E., Gibbs W. E., Naples F. Y. et al., Rubb. World, 136, № 4, 532 (1957).
14. Кузьминский А. С., Рейтлингер С. А., Шемастина Е. В., Коллоид. ж., 18, № 6, 707 (1956).
15. Бартенев Г. М., Виницкая Л. А., Ж. техн. физ., 20, 858 (1950).
16. Догадкин Б. А., Тарасова З. Н., Коллоид. ж., 15, 347 (1963).
17. Слонимский Г. Л. и др. В сб. «Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости». М., Госхимиздат, 1955. См. с. 100.
18. Рейтлингер С. А., Кузьминский А. С., Фельдштейн Л. С., ДАН СССР, 120, № 2, 343 (1958).
19. Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Труды НИИРП. Сб. 2. М., Госхимиздат, 1955. См. с. 35.
20. Догадкин Б. А., Тарасова З. Н., ДАН СССР, 85, 1069 (1952).
21. Шанин Л. Л., ДАН СССР, 99, 6, 1053 (1954).
22. Park W. R., Blont J., Ind. Eng. Chem., 49, № 11, 1897 (1957).
23. Harris B. U., Bialecki A., Offic. Dig. Feder. Paint. Varnish Prod. Cl., 24, 884 (1952).
24. Бартенев Г. М., Коллоид. ж., 20, 3, 305 (1958).

25. Бартнев Г. М., Хим. пром., № 8, 463 (1955); Бартнев Г. М., Перегудова Д. Е. Труды НИИРП. Сб. 2. М., Госхимиздат, 1955. См. с. 56.
26. Бартнев Г. М., Рейтлингер С. А., Рубинштейн Б. Е., Ж. физ. хим., 30, 3, 532 (1956).
27. Бойер Р. Ф., Спенсер Р. С. В сб. «Химия больших молекул». Сб. 2. М., Издательство, 1948. См. с. 9.
28. Giberson R. C., J. Phys. Chem., 66, № 3, 463 (1962).
29. Gr̃newald Th., Berger A., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 63, № 10, 928 (1961).
30. Bent H. A., J. Polymer Sci., 24, 387 (1957).
31. Sobolew Y., Meyer J. A., Stannett V., Szwarc M., J. Polymer Sci., 17, № 85, 417 (1965).
32. Myers A. W., Rogers C. E., Stannett V., Czwarc M., Mod. Plast., 34, № 9, 157 (1957).
33. Lawton E., Zemanu P., Balwity J., J. Am. Chem. Soc., 76, 3434 (1956).
34. Гатовская Г. В., Павлюченко Р. М., Берестнев В. А., Каргин В. А., ДАН СССР, 143, 590 (1962).
35. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л. В кн. «Труды Ташкентской конференции по мирному использованию атомной энергии». 1959; «Высокомол. соед., 2, № 9, 1335 (1960).
36. Масловская Р. С., Таубман А. Б., Янова Л. П., ДАН СССР, 158, № 5, 1155 (1964).
37. Frisch H. L., Stannett V., J. Polymer Sci., 23, 68, 131 (1954).
38. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 43, 3 (1947).
39. Flory F. Y., Rehner, J. Chem. Phys., 12, 417 (1944).
40. Bixler H. J., Michaels A. S., Salame M. V., J. Polymer Sci., A1, № 3, 895 (1953).
41. Тагер А. А., Карась Л. Я., ДАН СССР, 165, 1122 (1965).
42. Карась Л. Я. Диссертация, Свердловск, УГУ, 1967.
43. Barrer R. M., Barrie J. A., Wang P. S., Polymer, 9, № 12, 509 (1968).
44. Тростянская Е. Б., Бельник А. Р., Пойманов А. М., Бабаевский П. Г., Высокомол. соед., A12, № 8, 1778 (1970).
45. Бельник А. Р. Диссертация, МХТИ, 1971.
46. Southern E., Thomas A. G., Trans. Faraday Soc., 63, № 8, 1913 (1967).
47. Huang R. Y. M., Kanitz P. Y. F., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 10, № 2, 1087 (1969).
48. Nakagawa Tsutomu, Hopfenberg H. B., Stannett V., J. Appl. Polymer Sci., 15, № 1, 231 (1971).
49. Савин А. Г., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л., Пласт. массы, № 2, 3 (1972).
50. Чмутов К. В., Финкель Э. Э., Ж. физ. хим., 33, № 7, 1648 (1959).

ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

В зависимости от температуры линейные аморфные полимеры могут находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях¹⁻³. Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепных молекул полимера. Перемещения участков цепных молекул в этом состоянии не наблюдается. В высокоэластическом состоянии наряду с колебательным движением атомов происходят колебательно-вращательные движения звеньев, вследствие чего цепная молекула получает возможность, в известных пределах, проявлять свою гибкость. В вязкотекучем состоянии цепные молекулы полимера могут перемещаться целиком.

Стеклообразное состояние принято рассматривать как твердое состояние, а высокоэластическое и вязкотекучее — как состояния, аналогичные жидкому состоянию вещества⁵. Полимер может находиться в том или ином физическом состоянии в зависимости от его строения, температуры или тепловой предыстории.

Переход от одного физического состояния в другое происходит непрерывно, путем постепенного изменения термодинамических характеристик полимера в некотором диапазоне температур. Средняя температура этого диапазона при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое представляет собой температуру стеклования (T_c), а из высокоэластического в вязкотекучее — температуру текучести (T_T)⁴. Вопрос о зависимости газопроницаемости полимеров от их физического состояния является областью обширных исследований. Особый интерес представляют собой результаты исследования газопроницаемости в переходной области с одновременным рассмотрением стеклообразного и высокоэластического состояния полимеров.

Высокоэластическое состояние полимеров

Высокоэластическое состояние полимеров обусловлено гибкостью длинных цепных молекул и характеризуется свойством цепных молекул быстро изменять свою форму под действием внешних сил. Изменения формы цепных молекул связаны как с изменением энтропии, так и внутренней энергии полимера. Гибкость полимерных молекул зависит от наличия в цепях главных валентностей простых связей, способных вращаться друг относительно друга. Число возможных конформаций цепных молекул, возникающих в процессе самодиффузного перемещения участков молекул, ограничено взаимодействием молекул. Тепловое движение вызывает превращения одних конформаций в другие, причем частота этих превращений зависит от величины потенциальных барьеров вращения и интенсивности теплового движения.

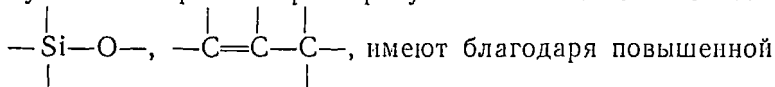
Высокоэластическое состояние можно считать жидким по отношению к звеньям и стеклообразным по отношению к цепным молекулам в целом³. Можно ожидать, что физические свойства, определяемые поведением малых участков цепных молекул, будут близкими к соответствующим свойствам низкомолекулярных жидкостей.

Действительно такие свойства, как проницаемость и, соответственно, диффузия и растворимость низкомолекулярных веществ в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, очень близки к этим свойствам для жидкостей. Высокоэластичность проявляется в полной мере лишь тогда, когда скорость деформации молекул и скорость их перемещения существенно отличаются друг от друга: В связи с этим для реализации высокоэластического состояния одной гибкости молекулярной цепи еще недостаточно, необходима еще и высокая скорость изменения формы цепных молекул.

Газопроницаемость полимеров в высокоэластическом состоянии

Полимеры, находящиеся при данной температуре в высокоэластическом состоянии, характеризуются, как правило, высокими значениями газопроницаемости. Значения коэффициентов проницаемости полимеров в высо-

коэластическом состоянии колеблются в довольно широких пределах, так для одного газа эти пределы могут достигать двух-трех порядков. В высокоэластическом состоянии помимо межмолекулярного взаимодействия существенное влияние на проницаемость оказывают и внутримолекулярные барьеры вращения, характеризующие гибкость основной цепи главных валентностей молекулы полимера. Исходя из строения цепной макромолекулы можно заметить, что полимеры, молекулы которых характеризуются наличием связей



гибкости и высокую проницаемость. Наоборот, введение в цепь главных валентностей таких, например, групп, как фенилен, —S—S— , снижает гибкость цепной молекулы и, следовательно, уменьшает газопроницаемость полимера. В связи с небольшой теплотой растворения газов в полимерах можно считать, что в основном температурная зависимость проницаемости определяется характером изменения коэффициента диффузии с температурой. Различие в проницаемости пленок полимера обусловлено в первую очередь изменением предэкспоненциального фактора P_0 , в то время как энергия активации проницаемости E_p изменяется в сравнительно малых пределах¹⁰.

Диффузия и температурная зависимость диффузии газов в эластомерах

Различие коэффициентов проницаемости эластомеров для данного газа определяется в основном значениями коэффициентов диффузии, тогда как коэффициенты растворимости данного газа в различных эластомерах сохраняют более или менее близкое значение⁶. Таким образом, следует считать, что коэффициент диффузии является более структурно-чувствительным параметром, чем растворимость газов в эластомере.

Многочисленные исследования показали, что диффузия низкомолекулярных веществ в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, подчиняется закону Фика с учетом концентрационной зависимости диффузии.

Баррер⁷ впервые указал на экспоненциальный характер температурной зависимости процесса проницаемости эластомеров. Коэффициенты проницаемости изменяются с температурой аналогично коэффициентам диффузии согласно выражению⁸⁻¹⁰

$$P, D = P_0, D_0 e^{\frac{-E_p, E_D}{RT}} \quad (6.1)$$

где P_0 и D_0 — постоянные; E_p и E_D — условные энергии активации процесса переноса.

Величина E_p не имеет физического смысла, так как

$$E_p = E_D + \Delta H \quad (6.2)$$

где ΔH — теплота растворения газа в полимере.

Значения энергии активации диффузии E_D в системе газ — эластомер находятся в пределах 6—16 ккал/моль, причем величина E_D возрастает с увеличением сил когезии в полимере и диаметра молекулы диффундирующего газа⁶. Для ненасыщенных углеводородных полимеров значение E_D составляет 6—9 ккал/моль, для насыщенных — 10—12 ккал/моль, для полимеров с полярными группами E_D достигает 12—14 ккал/моль и, наконец, при кристаллизации эластомеров E_D увеличивается до 12—16 ккал/моль¹¹.

Понятие «энергия активации» для диффузионных процессов в полимерах используется как условное, так как известно, что представления об энергии активации и элементарном акте, характерные для реакций в газах, нельзя переносить на твердые тела¹². Элементарный акт диффузии в твердых телах следует рассматривать с помощью понятия о свободной энергии активации¹³. Действительно, понятие энтропии S относится к конечным объемам и большому числу частиц. Для двух частиц энтропия $S = 0$, при подстановке этого значения в уравнение (6.3)

$$F_a = U_a - TS \quad (6.3)$$

получаем $F_a = U_a$, т. е. для независимой пары соударяющихся частиц свободная энергия активации F_a равна полной энергии U_a .

Для твердого тела конечного объема

$$S > 0 \text{ и } F < U$$

В общем случае изменение физического свойства N , определяемого энергией движения молекул, зависит от температуры следующим образом:

$$N = N_0 e^{-\frac{F}{RT}}$$

где N_0 — постоянная.

Для диффузии, учитывая, что $F = U - TS$, получаем

$$D = D_0 e^{-\frac{(U-TS)}{RT}} = D_0 e^{-\frac{U}{RT}} e^{\frac{S}{R}} \quad (6.4)$$

Зависимости $\lg P - 1/T$ и $\lg D - 1/T$ в широком диапазоне температур для эластомеров не линейны, как следовало бы из выражения (6.1), а имеют определенную кривизну¹⁵⁻¹⁶.

Кривизна температурной зависимости проницаемости является следствием нелинейной зависимости $\lg D - 1/T$, так как теплота растворения ΔH в широком интервале температур остается постоянной¹⁴. Наличие кривизны температурной зависимости $\lg D - 1/T$ свидетельствует о том, что значение условной энергии активации в системе эластомер — газ не постоянно, оно постепенно понижается с повышением температуры. Это обусловлено постепенной перестройкой структуры эластомеров с изменением температуры, подобно структуре жидкостей¹⁷. Разные системы полимер — растворитель имеют различный характер кривизны в области $T > T_c$. В области $T < T_c$ отклонений от линейной зависимости не наблюдалось. На основании экспериментальных данных о диффузии H_2 и N_2 в натуральном каучуке и сополимере бутадиена с акрилонитрилом в интервале от $-18,5$ до 100°C Америкенген¹⁶ предложил для температурной зависимости D от T принять выражение вида:

$$\frac{d \ln D}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_D + aT}{R} \quad (6.5)$$

После интегрирования получаем

$$D = cT^{\frac{a}{R}} e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (6.6)$$

где c — константа.

При этом предполагается, что

$$E_D = E_0 + aT$$

где $a = \alpha E_D / dT$ (здесь α — постоянная).

Рыскин¹⁵ считает, что для объяснения криволинейности зависимости $\lg D - 1/T$ необходимо допустить, что существует не линейная, а, по крайней мере, квадратичная зависимость вида

$$E_D = E_0 + aT + \beta T^2 \quad (6.7)$$

Тогда, подставляя E_D в формулу (6.5), получаем

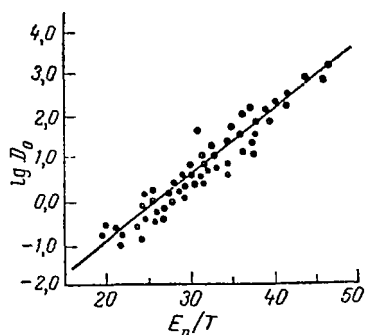
$$\frac{d \ln D}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-E_0}{R} - \frac{\beta T^2}{R} \quad (6.8)$$

Кривизна обусловлена последним членом правой части уравнения. Близкие результаты были получены при исследовании зависимости вязкости, времени диэлектрической релаксации и ионной электропроводности переохлажденных жидкостей от температуры, внешнего давления и объема¹⁷. Было установлено, что с понижением температуры и повышением давления энергия активации вязкого течения увеличивается для жидкостей по экспоненциальному закону, а для стекол и твердых тел — по линейному закону. Интерпретация диффузии, с точки зрения теории переходного состояния¹⁸ и кинетической теории^{8, 9, 19}, в равной степени приводит к тому, что элементарный акт диффузии в эластомерах должен быть обязательно связан с наличием значительной зоны активации. Выражение, определяющее размеры зоны активации при диффузии, может быть получено из статистических представлений и из рассмотрения процесса вязкого течения¹⁹.

Энергия активации диффузии E_D представляет собой энергию, необходимую для проведения одного моля молекул газа через элементарный процесс. Вероятно, E_D можно рассматривать как работу разделения цепей, в связи с чем значение E_D увеличивается с ростом размеров молекул газа⁹¹. Согласно теории зон Баррера¹⁹, перенос молекулы газа в эластомере может иметь место, когда концентрация тепловой энергии становится достаточной для разделения локализованных цепей и

освобождения места для проникновения в полимер диффундирующей молекулы. Возрастание E_D обуславливается либо увеличением энергии, потребной для разделения элементов цепи, либо увеличением размера зоны. Величина D_0 в выражении (6.1) условно характеризует собой число путей, по которым может происходить диффузия в эластомере. Эта величина должна быть косвенно связана со степенью гибкости цепных молекул эластомера. Баррер^{9, 20} отмечает, что эластомеры характеризуются наибольшими значениями D_0 , существенно превышающими D_0 для жидкостей, металлов и стекол. Объяснение

столь высоких значений D_0 приведено в теории зон¹⁹. Исходя из теории переходного состояния, можно определить D_0 как



$$D_0 = e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \frac{kT}{h} d^2 \cdot \frac{1}{2,72} \quad (6.9)$$

$$\Delta S^\ddagger = R \left(\ln D_0 - \ln \frac{kT}{2,72} \frac{d^2}{h} \right) \quad (6.10)$$

Рис. 25. Зависимость $\lg D_0$ от E_D/T при диффузии в эластомерах¹⁴.

где ΔS^\ddagger — энтропия активации; k и h — константы Больцмана и

Планка; d — среднее расстояние, проходимое растворенной частицей при элементарном акте диффузии (длина свободного пробега).

Сопоставление ΔS^\ddagger или $\lg D_0$ с величинами E_D позволяет считать, что между этими величинами существует линейная зависимость^{6, 19, 21, 22}. Более точное линейное соотношение²¹ можно наблюдать между $\lg D_0$ и E_D/T :

$$\lg D_0 = -3,6 + 0,14 E_D/T \quad (6.11)$$

$$\Delta S^\ddagger = -4,6 + 0,65 E_D/T \quad (6.12)$$

На рис. 25 приведена зависимость D_0 от E_D/T для большого числа систем эластомер — газ¹⁴. Возможны два толкования этого соотношения¹⁴. Во-первых, чем больше E_D/T , тем больше должна быть зона активации.

Если зона активации прямо пропорциональна E_D/T , то естественно, что между $\lg D$ и E_D/T должна существовать линейная зависимость¹⁹. Во-вторых, известно, что в уравнении (6.1) пределы изменения величин $\lg D$ значительно уже, чем для E_D/T . Если принять в первом приближении $\lg D$ постоянным, то можно считать

$$\lg D_0 = \lg D + \frac{E_D}{RT} \approx \text{const} + \frac{E_D}{T} \quad (6.13)$$

Переход от высокоэластического к стеклообразному состоянию. Температура стеклования и газопроницаемость полимеров

Переход от высокоэластического состояния полимеров к стеклообразному происходит в определенном температурном интервале, среднюю температуру которого принято называть температурой стеклования. В процессе перехода от эластомера к полимерному стеклу наблюдается постепенная фиксация отдельных звеньев цепных молекул²³. Связи, возникающие вследствие ослабления теплового движения; имеют флуктуационный характер и не являются постоянно существующими. Застекловывание полимера происходит в том случае, если число фиксированных звеньев становится столь большим, что расстояния между этими звеньями будут меньше, чем длина сегмента молекулы, и гибкость цепной молекулы уже не сможет проявиться³. Теоретически возможны два механизма застекловывания, обусловленные либо увеличением взаимодействия между молекулами, либо возрастанием жесткости каждой отдельной молекулы полимера²⁴.

При температуре стеклования полимер переходит в состояние с фиксированной структурой, т. е. происходит затормаживание равновесной структуры, а не образование качественно новой, как это имеет место при фазовом переходе²⁵. Значение T_0 зависит от величины свободного объема в полимере²⁶⁻²⁸. Предполагается^{29, 30}, что стеклование достигается тогда, когда свободный объем в полимере снижается до некоторой малой части от общего удельного объема. Эта часть составляет приблизительно 0,025 от общего объема полимера.

Результаты исследования изменения коэффициентов проницаемости и диффузии газов и паров при переходе через температуру стеклования полимеров были впервые опубликованы Журковым, Рыскиным²² и Мирсом³¹.

Было показано^{22, 31, 97}, что температурная зависимость диффузии в полимерах, находящихся как в высокоэластическом, так и в стеклообразном состояниях, подчиняется предложенному ранее экспоненциальному уравнению:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (6.14)$$

При температуре стеклования полимера наблюдается изменение температурного хода зависимости коэффициента диффузии D . На прямых зависимости $\lg D$ — $1/T$ при температуре стеклования наблюдается излом, разделяющий прямую на две характерные части, имеющие разный наклон для высокоэластиче-

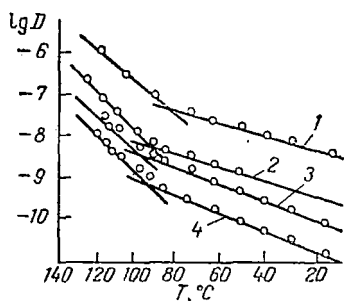


Рис. 26. Зависимость $\lg D$ от $1/T$ при диффузии в полистироле²²:

1— CH_3OH ; 2— $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3— CH_2Cl_2 ; 4— $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

ской и стеклообразной областей полимера. На рис. 26 приведена температурная зависимость коэффициентов диффузии в полистироле паров некоторых органических жидкостей²². Температуры, соответствующие точкам пересечения прямых на рис. 2, отвечают температуре стеклования полистирола, определенной по изменению механических свойств и dilatометрическим методом. Аналогичная закономерность была подтверждена большим количеством данных, полученных при исследовании систем полимер — растворитель. Однако в более позднем исследовании газопроницаемости пленок непластифицированного поливинилхлорида было отмечено³², что излом зависимости $\lg D$ — $1/T$ наблюдается только в случае достаточно больших молекул, например молекул Ag и K_2 ; для газов с малыми молекулами (He , Ne , N_2 , H_2 , O_2) авторы не обнаружили никаких аномалий при переходе через T_c . В ряде случаев зависимости $\lg D$ — $1/T$ в области температур, близких к T_c , имеют несколько линейных участков с отдельными точками

пересечения^{33–35}, что объясняется наличием нескольких релаксационных механизмов, каждый из которых проявляется в присущем ему интервале температур.

Кьюминс и Ротеман³⁶ при изучении газопроницаемости сополимера винилхлорида с винилацетатом наблюдали два перехода: один при 30 °С (движение ацетатных групп), второй при 77 °С (движение сегментов основной цепи). Для полимеров, содержащих водородные связи (диффузия *n*-бутанола в нейлон), зависимость $\lg D - 1/T$ в области перехода выражается четырьмя линейными отрезками³⁷. Характер теплового разрушения структур, образованных водородными связями, довольно сложен и зависит от ряда факторов³⁷. Большим числом переходов характеризуется также зависимость $\lg D - 1/T$ для системы азот — полиэтилентерефталат³⁸. Переход полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние характеризуется значительным изменением параметров D_0 и E_D , входящих в уравнение температурной зависимости диффузии (6.14). При температурах ниже T_c значение E_D уменьшается на 10—15 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель D_0 уменьшается на 10—15 порядков.

Если в области температур $T < T_c$ условная энергия активации E_D составляет приблизительно 6—12 ккал/моль, то для температур $T > T_c$ значение E_D в отдельных случаях может повыситься до 40 ккал/моль. Значения фактора D_0 при температурах ниже T_c колеблются в пределах $10^{-4} - 10^{-1}$ см²/с, а выше T_c они достигают 10^{15} см²/с³⁹. В табл. 13 приведены значения D_0 и E_D , вычисленные по данным рис. 26, для диффузии в полистироле при температурах выше и ниже температуры стеклования²². Величины D_0 при температуре ниже T_c близки к теоретическому значению, получаемому по теории Френкеля⁴⁰

$$D_0 = \frac{vd^2}{6} \quad (6.15)$$

где v — частота колебаний диффундирующей молекулы; d — расстояние между соседними положениями равновесия.

Однако в области температур выше T_c значения D_0 сильно отличаются от вычисленных по уравнению (6.15). Рыскин¹⁵, анализируя причины резкого

Таблица 13. Диффузия паров органических жидкостей в полистироле

Диффундирующее вещество	E_D , ккал/моль		$\lg D_0$	
	$T < T_c$	$T > T_c$	$T < T_c$	$T > T_c$
CH_3OH	9,7	17,5	-1,1	3,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	9,8	21,0	2,4	4,4
CH_2Cl_2	10,0	24,0	-2,6	5,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	12,4	26,0	-1,8	6,6

изменения значений E_D и D_0 при температуре T_c при одновременном отсутствии скачкообразного изменения значения D , приходит к выводу, что в данном случае это не следует объяснять ни изменением микроструктуры полимера, ни сменой механизма диффузии в полимере.

Для объяснения высоких значений E_D и D_0 в области высокоэластического состояния полимеров Рыскин¹⁵ использует представления Френкеля о температурной зависимости E_D применительно к полимерам. Допустим, что

$$E_T = E_n [1 - \alpha(T - T_c)] \quad (6.16)$$

где E_n — энергия активации при температуре перехода полимера; E_T — энергия активации при данном значении T .

Подставляя значение E_T из уравнения (6.16) в выражение (6.14), получаем

$$D = D_0 e^{\frac{-E_n [1 - \alpha(T - T_c)]}{RT}} \quad (6.17)$$

Логарифмируя, находим

$$\ln D = \ln D_0 + \frac{E_n \alpha}{R} - \frac{E_n}{RT} (1 + \alpha T_c) \quad (6.18)$$

Из экспериментальных данных определяются:

$$E_{\text{экс}} = - \frac{R \ln D}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = E_n (1 + \alpha T_c) \quad (6.19)$$

$$\ln D_{0, \text{экс}} = \ln D_0 + \frac{E_n \alpha}{R} \quad (6.20)$$

Последние два уравнения содержат в качестве неизвестных $\ln D_0$, E_n и α . Если считать, что истинное значе-

ние D_0 аналогично теоретическому значению по Френкелю [см. уравнение (6.15)] и принять $d = 3 \cdot 10^{-8}$ см, а $\nu = 5 \cdot 10^{12}$ с⁻¹, то по опытным данным можно вычислить E_n и α .

Расчеты, проведенные Рыскиным¹⁵ для большого числа систем полимер — растворитель, показали, что истинная энергия активации значительно меньше, чем экспериментально определенная $E_{\text{экс}}$, и близка к теплоте растворения органических соединений (6—12 ккал/моль). Величина α зависит в основном от природы полимера, причем значение α резко увеличивается при переходе полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Рассматривая α как коэффициент температурной зависимости энергии активации, т. е.

$$\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta T} \frac{1}{\Delta E}$$

следует считать, что значения α для диффузии в полимерах имеют тот же порядок, что и температурные коэффициенты теплоты испарения органических жидкостей. Таким образом, изменение наклона $\lg D - 1/T$ при переходе от температур $T < T_c$ к температурам $T > T_c$ объясняется не изменением механизма диффузии, а является следствием изменения температурного коэффициента энергии активации¹⁵.

Истинные значения E_D и D_0 при этом не изменяются в соответствии с неизменностью структуры полимера в интервале температур, близких к T_c . В работе¹⁵, однако, не объясняется изменение температурного коэффициента энергии активации и не описывается молекулярно-кинетический механизм диффузии в области переходного состояния.

Кьюминс с сотр.⁴¹ определял влагопроницаемость непластифицированного и пластифицированного диоктилфталатом сополимера винилхлорида с винилацетатом при температурах ниже и выше T_c . Было установлено, что E_D при температуре ниже T_c для непластифицированного сополимера равно 7,7 ккал/моль, а для пластифицированного — 2,2 ккал/моль, в то время как выше T_c оба полимера характеризовались E_D , равной 19,6 ккал/моль.

Мирс⁴² изучил изменение коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости по отношению

к криптону и метану в поливинилацетате при температурах от 4 до 43 °C, т. е. в областях ниже и выше T_c поливинилацетата. Сопоставив логарифмы этих коэффициентов, а также логарифмы вычисленных им теплот растворения, энергии и энтропии активации при диффузии с величиной, обратной абсолютной температуре, Мирс показал, что на полученных кривых имеются, как правило, две точки перегиба. На основании сопоставления полученных данных с опубликованными ранее³¹ был сделан вывод, что механизм переноса газа через полимер не зависит от природы газа и определяется лишь тем выше или ниже T_c находится полимер. Стеклование полимеров рассматривается Мирсом³⁴, исходя из существующей связи между T_c и объемной концентрацией концевых групп полимерных цепей. Развиваемые представления основаны на следующих положениях.

1. Плотность данного элемента объема полимера должна достигнуть критического значения для того, чтобы могло начаться вращение сегментов.

2. Свободный объем единицы массы полимера при температуре ниже T_c пропорционален температуре.

3. Каждая концевая группа вносит в полимер избыточный свободный объем.

Можно предположить, что с повышением температуры свободный объем, занимаемый единицей массы полимера, возрастает и постепенно достигает значения, при котором становится возможным вращение сегментов; при этом полимер переходит в жидкообразное состояние. Температура, при которой это состояние распространяется на весь объем полимера, является температурой стеклования T_c . Таким образом, вблизи T_c полимер состоит как бы из двух фаз — твердой и жидкой. На основании развитых представлений Мирс³⁴ вычислил долю свободного объема в малых элементах объема при разных температурах и объем, необходимый для перехода в жидкообразное состояние.

Особое внимание механизмам переноса в области температуры стеклования было уделено в работе Фриша и Роджерса⁹². Полученные данные интерпретированы с точки зрения теории свободного объема и энергии активации переноса.

При исследовании сорбции ряда паров органических

веществ в области температур выше и ниже T_g было установлено³⁵, что кривая зависимости сорбции от температуры имеет S-образную форму, причем температура, отвечающая точке перегиба на кривой сорбции, совпадает с температурой перехода, найденной по данным о диффузии.

Газопроницаемость полимеров в стеклообразном состоянии

Понижение температуры эластомеров приводит к значительному изменению физических свойств вблизи температуры стеклования. При этом наблюдается переход от термодинамически равновесного состояния к неравновесному состоянию, когда процессы, связанные с перегруппировкой звеньев, не успевают протекать за время эксперимента⁴³.

Стеклообразное состояние отличается от жидкого отсутствием релаксационных явлений в течение времени эксперимента и от кристаллического — наличием избыточной энтропии и энтальпии, сохраняющихся постоянными ниже температуры стеклования⁸⁵. Характер теплового движения макромолекул ниже температур стеклования изменяется. Если в высокоэластическом состоянии кинетической единицей являлся сегмент, размеры которого определяла степень гибкости молекулы, то в стеклообразном состоянии подвижность в цепи сохраняется лишь на уровне отдельных звеньев. Частичная подвижность звеньев позволяет рассматривать полимерные стекла как более близкие по структуре к жидкости, чем низкомолекулярные стекла³. Об этом свидетельствуют данные по диэлектрическим свойствам застеклованных полимеров⁴⁴⁻⁴⁶, а также значительно более высокие значения коэффициентов диффузии по сравнению с низкомолекулярными стеклами²⁰. Полимеры с более гибкими молекулами в стеклообразном состоянии более плотно упакованы и обладают меньшей способностью к деформации, чем полимеры с жесткими молекулами. Следовательно, полимеры с жесткими молекулами в стеклообразном состоянии упакованы более рыхло и по своим свойствам отличаются от низкомолекулярных сте-

кол. Рыхлая упаковка макромолекул и частичная подвижность звеньев обеспечивают возможность значительных деформаций стеклообразных полимерных тел под действием больших напряжений. Такие деформации получили название «вынужденно-эластических» деформаций, так как их природа в принципе связана с изменением конформационного набора полимерных цепей и отличается от природы деформаций, характерных для высокоэластического состояния, лишь большими временами релаксаций.

Явление вынужденно-эластической деформации полимеров было подробно изучено Лазуркиным^{43, 47, 48}. С понижением температуры механическое напряжение, необходимое для перестройки молекул (предел вынужденной эластичности), повышается. Температура, при которой полимер начинает разрушаться при малых деформациях, а вынужденно-эластической деформации не наблюдается, представляет собой температуру хрупкости полимера. Таким образом, в стеклообразном состоянии для полимеров следует различать зону вынужденно-эластических деформаций и зону хрупкости. Температура хрупкости зависит от межмолекулярного взаимодействия, плотности упаковки молекул, а также от молекулярного веса полимера⁴. Температуры стеклования и хрупкости высокомолекулярных стекол, определенные при одинаковых скоростях деформации, иногда образуют интервал в несколько десятков градусов. Так, если для полистирола интервал $T_c - T_{хр}$ составляет около 10 °С, то для полиметилметакрилата он равен 100 °С, а для поливинилхлорида достигает даже 170 °С⁴⁸.

Исследованию газопроницаемости полимеров в стеклообразном состоянии (по сравнению с полимерами в высокоэластическом состоянии) посвящено относительно небольшое число работ. Полученные данные характеризуются значительным разбросом, что обусловлено малой величиной измеряемых коэффициентов, зависимостью от скорости охлаждения (закалки), различной плотностью структуры, возможным появлением микротрещин (ниже $T_{хр}$) и рядом других причин. Еще меньше достоверных результатов имеется по коэффициентам диффузии и растворимости в полимерных стеклах газов и других низкомолекулярных веществ. По-видимому,

целесообразно рассмотреть отдельно процессы переноса газов и паров в полимерных стеклах в интервале температур, отвечающих области проявления вынужденно-эластической деформации, и в полимерных стеклах ниже температуры их хрупкости.

Перенос низкомолекулярных веществ через полимерные стекла, характеризующиеся вынужденно-эластической деформацией

Для процессов переноса низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерах по сравнению с переносом в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии, характерны:

- 1) малые значения коэффициентов проницаемости и диффузии;
- 2) пониженные значения энергии активации диффузии E_D ;
- 3) низкие значения предэкспоненциального фактора D_0 в уравнении температурной зависимости диффузии;
- 4) высокая селективность газопроницаемости.

Различие коэффициентов проницаемости и диффузии полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состоянии имеет большое значение для физико-химических процессов, протекающих в полимерах при участии растворенного в полимере кислорода. Так, если поток кислорода, поступающего за счет диффузии в полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, может полностью обеспечить окисление полимера, то при окислении застеклованного полимера диффузионного потока может оказаться недостаточно.

Изучение влияния физического состояния на процессы радиационного химического разрушения полимеров показало ^{49, 50}, что при облучении полимеров (поливинилхлорид, полиметилметакрилат и др.) в высокоэластическом состоянии газы успевают выделиться из образцов полимеров, не нарушая их целостности. В то же время при облучении полимеров в стеклообразном состоянии образующиеся газы вследствие малых значений коэффициентов проницаемости не успевают выделиться из полимера и разрушают образец.

Свойства полимеров в стеклообразном состоянии существенно зависят от плотности упаковки молекул

полимера ^{4, 51, 52}. Полимеры с жесткими цепными молекулами обладают более рыхлой упаковкой, чем полимеры с гибкими молекулами ⁵³. Плотность упаковки зависит от условий обработки, межмолекулярного взаимодействия, молекулярного веса и других факторов ⁹⁶. Плотность упаковки несколько понижается при закалке, однако получение структур, резко различающихся по плотностям упаковок, для полимеров при закалке затруднено. Как правило, понижение плотности при закалке меньше понижения плотности при ориентации ⁵³.

Баррер с сотр. ⁹⁶ показали, что проницаемость застеклованного поливинилхлорида существенно зависит от предыстории образца. Так, нагревание пленок из поливинилхлорида в пределах 0—54 °C не позволяло получать воспроизводимые результаты при определении проницаемости. После отжига пленок в течение 12 ч при 87 °C и медленного охлаждения при повторных измерениях проницаемость уменьшилась на 20%, но результаты измерений были хорошо воспроизводимы. При температурах от 69 до 84 °C данные, полученные для отожженного образца, были аналогичны данным для неотожженного образца.

На примере стеклообразного полистирола было показано ^{51, 52}, что, начиная с молекулярных весов $10 \cdot 10^3$ — $20 \cdot 10^3$, происходит постепенное разрыхление структуры полистирола, о чем можно судить по изменению теплот растворения полимера в растворителе. Можно было ожидать, что более рыхло построенные (с более высоким молекулярным весом) застеклованные полистиролы окажутся и более газопроницаемыми. Однако прямые измерения газопроницаемости полистиролов различной молекулярной массы не подтвердили этого предположения ⁵⁴. Такие довольно рыхло построенные полимеры, как гидрат целлюлозы ⁵⁵, имеющие жесткие цепные молекулы, тем не менее характеризуются исключительно малой проницаемостью. Следовательно, одна рыхлость упаковки еще не определяет собой величины газопроницаемости.

Исследуя перенос инертных газов в полиметакрилате, Бургесс и другие ¹⁰⁴ установили, что при температурах ниже T_g в полиметакрилате имеются особые высокоэнергетические области, которые в основном поглощают газы и обеспечивают перенос этих газов в полимере.

Многие полимеры микропористой структуры в застеклованном состоянии⁴ имеют низкую проницаемость в связи с тем, что микропоры в полимерах, возникающие при рыхлой упаковке цепных молекул, имеют замкнутый характер. Заполнение пор диффундирующим газом увеличивает коэффициент статической сорбции и практически не влияет на коэффициент сорбции, определяемый динамическими методами. В то же время малый относительный объем пористости в полимере⁵⁶ не сказывается заметно на величине коэффициента диффузии. В целом для застеклованных полимеров значение коэффициента проницаемости определяется не микропористостью, а величиной межмолекулярных сил (когезией) полимера.

Пауль¹⁰⁰ рассмотрел возможность учета эффекта адсорбционного «связывания» при оценке времени запаздывания диффузии молекул газа в стеклообразных полимерах, предполагая, что перенос газа в полимере протекает одновременно по двум механизмам — растворения газа в полимере и адсорбции молекул газа микропустотами.

Предполагается⁸⁸, что механизм диффузии в органических стеклах определяется как обычной активированной диффузией, так и адсорбцией по Лэнгмюру, причем молекулы адсорбированного газа захватываются микропустотами в структуре полимера.

Во многих работах показано, что диффузия паров органических жидкостей в полимерах ниже температуры стеклования является аномальной, так как она не подчиняется закону Фика^{57—60, 90, 94, 95}. Аналогичное поведение таких систем выявляется при сопоставлении кривых концентрация — время для сорбции и десорбции в широком интервале концентраций^{61, 62}, причем кривые десорбции не совпадают с кривыми сорбции.

Возможные причины аномальных явлений при диффузии в органических стеклах были изучены Крэнком⁶³, который показал, что наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены существованием зависимости коэффициента диффузии от внутренних напряжений и времени. Зависимость от напряжения является более существенной в случае сорбции, так как при этом набухание сопровождается быстрым продвижением фронта⁶⁴, что приводит к возникновению больших напряжений.

Напряжения при набухании бывают столь велики, что вызывают растрескивание внутренних слоев набухающей пленки, куда еще не дошел фронт растворителя^{65, 86, 93}. Характер растрескивания и кинематика распространения зоны трещин зависят от активности растворителя⁹⁹. В случае десорбции преобладает механизм временной зависимости коэффициента диффузии^{60, 63, 66}. Хотя при десорбции нет подвижной границы фронта проникновения, тем не менее имеет место крутой концентрационный градиент к поверхности полимера, в особенности на ранних стадиях процесса. Набухшие внутренние слои оказывают влияние на наружный подсохший слой, вызывая в нем дополнительные напряжения.

Считая, что коэффициент диффузии зависит от напряжения, можно объяснить наблюдаемое различие в процессах сорбции и десорбции полимеров^{57, 60, 63}. Существенным является то, что напряженное состояние, равно как и плотность упаковки полимеров в стеклообразном состоянии, имеют релаксационный характер⁶⁷.

Процессы, способствующие релаксации напряжений и соответственно изменению плотности упаковки полимеров, должны оказывать влияние и на проницаемость полимеров^{68, 84, 87, 89, 98}. Мирс⁶⁹ изучил диффузию паров аллилхлорида в поливинилацетате двумя методами — путем сорбции и по проницаемости и показал, что полученные коэффициенты \bar{D} значительно отличаются друг от друга. Мирс считает, что при измерении D путем проницаемости полимер успевает набухнуть, напряжения в пленке, возникающие в начальный момент, успевают отрелаксировать и диффузия аллилхлорида уже не зависит от этих напряжений.

В последующей работе⁷⁰ было показано, что процесс проницаемости полимеров по отношению к парам растворителя, вызывающего набухание полимера (аллилхлорид — поливинилацетат), имеет сложный характер и протекает в три стадии. На первой стадии при соприкосновении с парами наружный слой пленки быстро набухает, расширяется и вызывает сильные напряжения в пленке полимера, что приводит к скачкообразному увеличению коэффициента D . На второй стадии происходит релаксация напряжений и D уменьшается. Эта стадия продолжается от нескольких минут до нескольких часов в зависимости от толщины пленки. Релаксационный

характер процесса на этой стадии подтверждается S-образной формой кривой зависимости dp/dt от $\lg t$. Наконец, на третьей стадии набухание распространяется на всю пленку и проницаемость пленки вновь возрастает. Наблюдаемые величины времени отставания θ в этом процессе значительно больше рассчитанных по теории Фриша⁷¹. Это расхождение особенно велико при малых начальных концентрациях растворителя и для пленок большой толщины¹⁰¹.

Перенос низкомолекулярных веществ в полимерных стеклах ниже температуры хрупкости

Полимерные стекла ниже температуры хрупкости легко растрескиваются при сравнительно небольших деформациях с образованием мелких трещин. Помимо трещин различных размеров в полимерных стеклах образуются и существуют длительное время разные структурные образования в виде капилляров, микрополостей и других форм, которые могут служить путями для миграции диффундирующих молекул⁷². При переносе паров или влажных газов в трещинах или капиллярах происходит конденсация, в результате чего проницаемость мембран из застеклованных полимеров можно рассматривать как процесс «полуактивированной», или «поверхностной», диффузии. Существенное значение для проницаемости жестких мембран имеет отношение между поверхностью «полости» и молекулами диффундирующего вещества. При отсутствии на поверхности «полости» активных центров, взаимодействующих с диффундирующими молекулами, протекает процесс неактивированной диффузии.

Такой случай, по-видимому, реализуется в системе полистирол — вода, в которой коэффициент проницаемости почти не зависит от температуры⁷³. В случае присутствия на поверхности «полости» активных центров, например гидроксильных групп в пленке гидратцеллюлозы, диффузия может протекать по промежуточному механизму, характеризующемуся последовательной передачей сорбированной молекулы от одной гидроксильной группы к другой⁷⁴.

Влияние микротрещин на газопроницаемость двуосноориентированных пленок полистирола было изучено

Розеном⁷⁵. При деформировании пленки под действием давления газа проницаемость ее резко возрастала. Одновременно наблюдалось снижение селективности мембран к разделению смеси He и N₂. Зависимость проницаемости хрупких органических стекол от напряжения, способствующего развитию микротрещин, не позволяет применять для определения проницаемости вакуумные методы. Ито⁷⁶ рекомендует использовать в этом случае изостатические методы путем создания равных давлений, но различных концентраций газа по обе стороны исследуемой мембраны.

Интересный механизм диффузии и самодиффузии в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, был предложен Френкелем⁷⁷. Он распространил на твердые органические вещества механизм диффузии, характерный для неорганических кристаллических тел. Предполагалось, что в таких веществах возможна частичная диссоциация молекул на радикалы и отдельные участки молекул, способные диффундировать в веществе по «дырочному» механизму. Процессы диссоциации и рекомбинации находятся в равновесии.

Перенос инертных газов в стеклообразном полистироле ниже $T_{\text{хр}}$ был подробно изучен Шульцем и Герренсом⁷⁸, которые исследовали этот процесс в зависимости от тонкой структуры образцов полистиролов. $M_v = 12\,800$, $T_g = 98^\circ\text{C}$ и $M_v = 2650$, $T_g = 71^\circ\text{C}$. Анализ полученных данных показал, что процесс поглощения газов проходит в две стадии. Первая стадия, завершающаяся в течение нескольких минут, характеризуется относительно высоким значением D (порядка 10^{-5} см²/с). На этой стадии газы проникают в систему узких капилляров, являющихся характерным структурным элементом органических стекол, отличающим их от переохлажденных расплавов. Вторая стадия представляет собой обычную диффузию газов из капилляров в области, заполненные сплошным полистиролом. Эта стадия протекает в течение нескольких дней и характеризуется меньшим значением D (порядка 10^{-7} см²/с). Различие в значениях D для разных газов (He, H₂, N₂ и Ar) и для двух изученных образцов было относительно невелико. Средний радиус капилляров составлял 10 Å.

Возникновение капиллярной структуры при охлаждении полистирола ниже $T_{\text{хр}}$ авторы объясняют некоторой

степенью упорядоченности молекул, располагающихся параллельно в небольших областях. Этот взгляд совпадает с представлением об образовании надмолекулярных структур в виде пачек макромолекул в аморфных линейных полимерах. При застекловывании полимера присутствие таких областей приводит к различию в коэффициентах расширения по разным направлениям, к анизотропии контракции и появлению местных напряжений. Ниже $T_{\text{хр}}$ выравнивание напряжений возможно только путем смещения областей относительной упорядоченности, сопровождающегося разрывом непрерывности структуры, т. е. образованием микротрещин и капилляров.

Общая картина пористости полимера ниже $T_{\text{хр}}$ в известной мере может напоминать структуру активированного угля⁸⁰. Объем пор в застеклованных полимерах относительно невелик — на один-два порядка меньше объема пор активированных углей^{81, 82}. Большое значение для определения механизма переноса газов и паров в микропористых органических стеклах имеет характер пористости. При наличии сквозной пористости может преобладать фазовый или поверхностный перенос вещества, при замкнутых порах — диффузионный тип переноса.

Количественный анализ диффузии газов в стеклообразных полимерах был сделан Петропулосом¹⁰². В основу положена модель «двойной сорбции», допускающая существование двух типов сорбированных полимером молекул газа: растворенных полимерной матрицей и адсорбированных в дефектах («дырках») полимера.

Не исключены и смешанные типы механизмов переноса. Коэффициенты диффузии и проницаемости в сплошных стеклообразных полимерах при 20—30 °C близки по своей величине к соответствующим коэффициентам для газов в неорганических стеклах при температурах 200—500 °C⁷⁹.

Кристаллические неорганические стекла характеризуются малой проницаемостью в связи с компактной регулярной структурой в отличие от плавленого кварца, имеющего повышенную проницаемость за счет неупорядоченной структуры, приводящей к образованию полостей⁸³. Интересной особенностью полимерных стекол в отличие от эластомеров является резко выраженная селективность, заключающаяся в том, что газы

с малым атомным или молекулярным диаметром (He, Ne, H₂) проходят через полимерные стекла с значительно большей скоростью и процесс их прохождения характеризуется значительно меньшими энергиями активации, чем газов с относительно большими диаметрами атомов и молекул (N₂, O₂, Kr). В качестве примера в табл. 14 приведены относительные проницаемости ($P_{H_2} = 1$) пленок из натурального каучука и поливинилиденхлорида некоторыми газами при 20 °С.

Таблица 14. Относительная проницаемость пленок из натурального каучука и поливинилиденхлорида при 20 °С¹⁰³

Полимер	Физическое состояние	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
Натуральный каучук	Высокоэластическое	0,67	1,00	0,45	0,17	2,50
Поливинилиденхлорид	Стеклообразное	4,42	1,00	0,06	0,012	0,008

Аналогичная селективность газопроницаемости наблюдается и в неорганических стеклах²⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Соголова Т. И., Ж. физ. хим., 23, 530, 540, 551 (1949).
2. Каргин В. А. Современные проблемы науки о полимерах. М., Изд-во МГУ, 1962. См. с. 120.
3. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. См. с. 83.
4. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. См. с. 131.
5. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластичных полимеров. М., «Химия», 1964. См. с. 310.
6. Amerongen G., J. Appl. Phys., 17, № 11, 972 (1946); R. Ch. T., 20, № 2, 494 (1947).
7. Barrer R. M., Nature, 140, № 3533, 106 (1937); R. Ch. T., 10, № 4, 673 (1937).
8. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 35, № 5, 628 (1939).
9. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 35, № 5, 644 (1939).
10. De Boer J. H., Fast J. D., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 57, № 4, 317 (1938).
11. Auerbach J., Miller W., Kuryla W., Gehman S., J. Polymer Sci., 28, № 116, 129 (1958).
12. Архаров В. И., Ж. техн. физ., 24, № 3, 375 (1954),

13. Левницкий М. П., Ж. техн. физ., 25, № 3, 544 (1955).
14. Bagger R. M., Skirrow G., J. Polymer Sci., 3, № 4, 549, 564 (1948).
15. Рыскин Г. Я., Ж. техн. физ., 25, № 3, 458 (1955).
16. Amerongen G., J. Polymer Sci., 5, № 3, 307 (1950).
17. Шишкин Н. И., Ж. техн. физ., 25, № 2, 204 (1955).
18. Eyring H., J. Chem. Phys., 4, 283 (1936).
19. Bagger R. M., Trans. Faraday Soc., 38, № 254, 322 (1942).
20. Бэррер Р. М. Диффузия в твердых телах. М., Издательский центр «ИЗДАТЕЛЬСТВО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК», 1948. См. с. 471.
21. Bagger R. M., Trans. Faraday Soc., 39, 48, 59 (1943).
22. Журков С. Н., Рыскин Г. Я., Ж. техн. физ., 24, № 5, 797 (1954).
23. Bueche F., J. Chem. Phys., 21, № 10, 1850 (1953).
24. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., ДАН СССР, 62, 239 (1948).
25. Бартенев Г. М., Ремизова А. А., Ж. физ. хим., 31, № 11, 2534 (1957).
26. Wood L. A., Rubb. Chem. Techn., 31, № 3, 459 (1958).
27. Fox T. G., Flory P. J., J. Appl. Phys., 21, 581 (1950).
28. Bueche F., J. Chem. Phys., 36, № 11, 2940 (1962).
29. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955).
30. Mandelkern L., Martin E., Guinn F., J. Nat. Bur. Stand., 58, 137 (1957).
31. Meares P., J. Am. Chem. Soc., 76, № 13, 3415 (1954).
32. Tikhomirov B. P., Hopfenberg H. B., Stannett V. T., Williams J. L., Makromol. Chem., 118, 177 (1968).
33. Kanamaru K., Sigiura M., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 65, № 9, 1434 (1962).
34. Meares P., Trans. Faraday Soc., 53, № 1, 101 (1957).
35. Kanamaru K., Sigiura M., Koll.-Z., 178, № 1, 1 (1961).
36. Kumins C. A., Roteman J., J. Polymer Sci., 55, № 162, 683 (1961).
37. Kanamaru K., Sigiura M., Koll.-Z. u. Z. Polymer, 194, № 2, 110 (1964).
38. Капанин В. В., Рейтлингер С. А., Леманник О. Б., Пласт. массы, № 1, 44 (1972).
39. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A., J. Appl. Phys., 34, № 1, 13 (1963).
40. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945. См. с. 189.
41. Kumins C. A., Rolle C. J., Roteman J., J. Phys. Chem., 61, № 10, 1290 (1957).
42. Meares P., Trans. Faraday Soc., 53, № 1, 101 (1957).
43. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л., Ж. техн. физ., 21, № 3, 267 (1951).
44. Михайлов Г. П., Борисова Т. И., Успехи физ. наук, 83, № 1, 63 (1964).
45. Михайлов Г. П., Сажин Б. И., Успехи химии, 29, № 7, 864 (1960).
46. Сажин Б. И., Лобанов А. М., Эйдельмант М. П., Койков С. Н., Романовская О. С. Электрические свойства полимеров. Л., «Химия», 1970. См. с. 195.

47. Лазуркин Ю. С., J. Polymer Sci., 30, 595 (1948).
48. Лазуркин Ю. С., Докторская диссертация, Институт физических проблем, М., (1954).
49. Каргин В. А., Таубман А. Б., Янова Л. П., Беляева З. Ф. В сб. «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы». М., Изд-во АН СССР, 1958. См. с. 325.
50. Масловская Р. С., Таубман А. Б., Янова Л. П., ДАН СССР, 158, № 5, 1155 (1964).
51. Тагер А. А., Криворытова Р. В., Ходоров П. М., ДАН СССР, 100, № 4, 741 (1955).
52. Гатовская Т. В., Каргин В. А., Тагер А. А., Ж. физ. хим., 29, № 5, 883 (1955).
53. Каргин В. А., Липатов Ю. С., Ж. физ. хим., 32, № 2, 326 (1958).
54. Рейтлингер С. А., ЖОХ, 14, № 6, 420 (1944); R. Ch. T., 19, № 2, 385 (1946).
55. Усманов Х. У., Каргин В. А. В сб. «Химия и физическая химия высокомолекулярных соединений». М., Изд-во АН СССР, 1952. См. с. 169.
56. Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Маковская Э. Б., Высокомол. соед., 10Б, № 7, 521 (1968).
57. Downes J. G., J. Polymer Sci., 36, № 130, 519 (1959).
58. Crank J., Park G., Trans. Faraday Soc., 47, 1072 (1951).
59. Long E. A., Kokes R., J. Am. Chem. Soc., 75, 2232 (1953).
60. Park G. S., J. Polymer Sci., 11, 97 (1953).
61. King G., Trans. Faraday Soc., 41, 479 (1945).
62. Bagley E., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., 77, 2172 (1955).
63. Crank J., J. Polymer Sci., 11, 151 (1958).
64. Hartley G. S., Trans. Faraday Soc., 45, 820 (1949).
65. Ломакина В. С., Васенин Р. М., Высокомол. соед., 10Б, № 12, 887 (1968).
66. Barrer R. M., Fergusson R. R., Trans. Faraday Soc., 54, № 7, 989 (1958).
67. Тагер А. А., Каргин В. А., Коллоид. ж., 14, 367 (1952).
68. Kneser H., Proc. Roy. Soc., A226, № 1164, 40 (1954).
69. Meares P., J. Polymer Sci., 27, № 115, 391 (1958).
70. Meares P., J. Polymer Sci., 27, № 115, 405 (1958).
71. Frisch H., J. Phys. Chem., 61, № 1, 93 (1957).
72. Houwink J., Ind. Plast., 3, № 11, 409 (1947).
73. Houwink R., Verfkronick, 20, 172 (1947).
74. Doty P., Aiken W., Mark H., Ind. Eng. Chem. (AE), 16, № 11, 686 (1944).
75. Rosen B., J. Polymer Sci., 47, № 149, 19 (1961).
76. Jlo Y., J. Chem. Soc. Japan, 63, № 5, 855 (1960).
77. Френкель Я. И., Ж. эксперим. теор. физ., 19, № 9, 814 (1949).
78. Schulz G. V., Gerrens H., Z. phys. Chem. (BRD), 7, № 3/4, 182 (1956).
79. Eschbach H., Jaeckel R., Müller D., Z. Naturforsch., 18a, № 3, 434 (1963).
80. Дубинин М. М., Заверина Е. Д., ЖПХ, 34, № 1, 113 (1961).

81. Тарер А. А., Цилипоткина М. В., Суворова А. И., ДАН СССР, 124, № 1, 133 (1959).
82. Тарер А. А., Высокомол. соед., 2, № 7, 994 (1960).
83. Norton F. J., J. Am. Ceram. Soc., 36, № 3, 90 (1953).
84. Norton F. J., J. Appl. Phys., 28, № 1, 34 (1957).
85. Nose Takuhei, Polymer J., 2, № 4, 427 (1971).
86. Ломакина В. С., Васенин Р. М., Пласт. массы, № 1, 64 (1969).
87. Meares P., Europ. Polymer J., 2, № 2, 95 (1966).
88. Vieth W. R., Sladak R. J., J. Coll. Sci., 20, № 9, 1014 (1965).
89. Rehage G., Fuhrmann J., Z. phys. Chem. (BRD), 56, № 3/4, 232 (1968).
90. Riek R. F., McAvoy T. J., Chappellear D. C., J. Polymer Sci., pt. A-2, 6, № 11, 1863 (1968).
91. Paul D. R., Di Benedetto A. T., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 6, № 1, 477 (1965).
92. Frisch H. L., Rogers C. E., J. Polymer Sci., C, № 12, 297 (1966).
93. Alfrey T. J., Gurvinee E. F., Lieyd W. G., J. Polymer Sci., C, № 12, 249 (1966).
94. Frisch H. L., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 6, № 1, 472 (1965).
95. Meares P., J. Appl. Polymer Sci., 9, № 3, 917 (1965).
96. Barrer R. M., Mallinder R., Wong P. S., Polymer, 83, № 6, 321 (1967).
97. Stannett V., Williams T. L., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 6, № 1, 405 (1965).
98. Semancik J. R., Rogers C. E., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 10, № 1, 398 (1969).
99. Hopfenberg H. B., Holley R. H., Stannett V., Polymer Eng. a. Sci., 9, № 4, 242 (1969).
100. Paul D. R., J. Polymer Sci., pt. A-2, 7, № 10, 1811 (1969).
101. Fuhrmann J., Rehage G., Z. phys. Chem. (BRD), 67, 4—6, 291 (1969).
102. Petropoulos J. H., J. Polymer Sci., pt. A-2, 8, № 10, 1797 (1970).
103. Рейтлингер С. А., Докторская диссертация, М., (1967).
104. Burgess W. H., Hopfenberg H. B., Stannett V. T., J. Macromol. Sci., B5, № 1, 23 (1971).

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Газопроницаемость полимеров в кристаллическом состоянии

Многие высокомолекулярные соединения способны переходить в кристаллическое состояние, которое определяется наличием дальнего порядка в расположении цепных макромолекул полимеров. Переход от ближнего к дальнему порядку цепей и звеньев в полимере характеризуется скачкообразным изменением свойств полимера и рассматривается как фазовый переход первого рода ^{1, 2}.

Обычно кристаллический полимер представляют в виде поликристаллического тела, размеры отдельных кристаллитов в котором колеблются в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем. Участки полимера между кристаллитами не имеют упорядоченного строения и находятся в аморфном состоянии ^{3, 4}. Беспорядочно расположенные кристаллические области и аморфные участки позволяют рассматривать полимер как кристаллическое тело с большим количеством дефектов кристаллической решетки. Степень общей упорядоченности звеньев цепных молекул в полимере (степень кристалличности) играет большую роль в определении свойств кристаллического полимера ⁵. Благодаря правильной укладке участков цепных молекул в кристаллите невозможен переход цепных молекул из одной конформации в другую, в результате чего гибкость цепных молекул не проявляется и закристаллизованный полимер приобретает значительно бóльшую жесткость, чем жесткость данного полимера в аморфном состоянии ^{1, 6}.

В процессе кристаллизации полимеров происходит выпрямление и взаимная ориентация участков цепных макромолекул, в связи с чем как сам процесс кристаллизации, так и процесс плавления кристаллов имеют ти-

пичный релаксационный характер^{1,2}. Распрямлению и ориентации цепных молекул способствуют внешние растягивающие усилия, поэтому многие полимеры кристаллизуются при растяжении. В результате кристаллизации плотность упаковки полимера возрастает и соответственно повышается его плотность. Способность полимеров кристаллизоваться зависит от химического строения полимера и определяется плотностью упаковки, энергией межмолекулярного взаимодействия и соотношением ее с энергией теплового движения, а также регулярностью строения и гибкостью цепных молекул полимера^{1,2}.

Межмолекулярные силы при кристаллизации полимеров играют двоякую роль. С одной стороны, с увеличением межмолекулярного взаимодействия облегчается образование прочных агрегатов и упрочняются кристаллические образования. Температура плавления кристаллических полимеров повышается с ростом величины межмолекулярных сил, например, в ряду гуттаперча, полиэтилен, полипропилен, полиамид. С другой стороны, увеличение межмолекулярного взаимодействия обуславливает повышение вязкости полимера, затрудняющее перегруппировку молекул при кристаллизации. Таким образом, кристаллизации благоприятствует некоторое оптимальное значение межмолекулярных сил.

Приблизительно те же соображения могут быть высказаны и о влиянии гибкости цепных молекул на способность полимеров к кристаллизации. В области температур, при которых гибкость цепных молекул велика, тепловое движение нарушает ориентацию звеньев и образование кристаллов невозможно. И, наоборот, при пониженных температурах энергии теплового движения может оказаться недостаточно для перегруппировки звеньев, следовательно, кристаллизация полимера возможна только в определенном температурном интервале, обеспечивающем оптимальную гибкость цепи^{2,7}.

Характерной особенностью кристаллических полимеров является сложная надмолекулярная структура. Морфологические особенности кристаллического состояния полимеров рассмотрены в обзорной статье Флори⁸. Переход полимеров из аморфного состояния в кристаллическое сопровождается уменьшением коэффициентов диффузии и проницаемости в процессе переноса низко-

молекулярных веществ в полимерах. В отличие от температурного перехода второго рода фазовый переход полимера из аморфного состояния в кристаллическое характеризуется скачкообразным изменением газопроницаемости и энергии активации диффузии, что было впервые показано Америкенгом⁹ на примере изменения газопроницаемости гуттаперчи

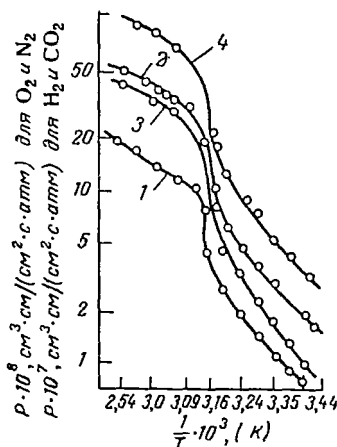


Рис. 27. Влияние фазового перехода на газопроницаемость гуттаперчи⁹:

1—H₂; 2—N₂; 3—CO₂; 4—O₂.

в области температур, отвечающих фазовому переходу (рис. 27).

Исследование газопроницаемости пленок некоторых кристаллических полимеров (гуттаперчи, полиэтилена НД и полиамида 6) показало¹², что по мере уменьшения проницаемости эти полимеры могут быть расположены в ряд, совпадающий с рядом последовательного возрастания напряжений, необходимых, по данным Каргина и Соголовой¹¹, для рекристаллизации при растяжении.

Последовательное уменьшение проницаемости полимеров от гуттаперчи к полиамиду 6 является, по-видимому, следствием увеличения межмолекулярных сил.

Ориентировочно проницаемость кристаллического полимера можно оценить по значению температуры плавления $T_{пл}$ или температуры стеклования T_c аморфной фазы, учитывая наличие взаимосвязи между ними¹⁰. На рис. 28 приведена зависимость $\lg P$ (азотопроницаемость) от температуры плавления $T_{пл}$ некоторых кристаллических полимеров, имеющая линейный характер¹³.

Увеличение степени кристалличности полимеров приводит к последовательному уменьшению коэффициентов проницаемости¹⁴, диффузии и растворимости.

Для выяснения влияния степени кристалличности полимера на газопроницаемость были проведены¹² измерения водородопроницаемости натурального каучука (смо-

кед-шитс) по мере его кристаллизации при -25°C . Полученные результаты представлены на рис. 29.

Водородопроницаемость натурального каучука в процессе его кристаллизации при -25°C , как это следует

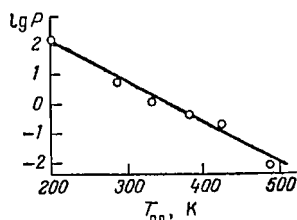


Рис. 28. Зависимость азотопроницаемости P от температуры плавления кристаллических полимеров $T_{\text{пл}}$.

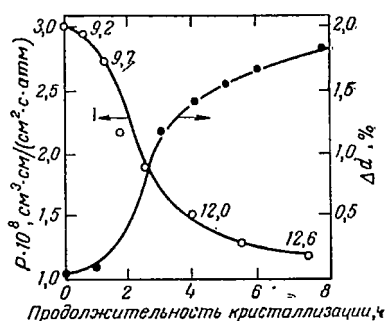


Рис. 29. Зависимость водородопроницаемости P и увеличения плотности Δd от продолжительности кристаллизации натурального каучука при -25°C . Цифры на кривой — значения энергии активации проницаемости в ккал/моль.

из рис. 29, уменьшается обратно пропорционально приросту его плотности. Аналогичные результаты были

Таблица 15. Значения P_0 и E_p для полиэтиленов различной степени кристалличности¹⁶

Плотность полиэтилена	Содержание кристаллической части (по сорбционным данным), %	Азот		Кислород		Двуокись углерода	
		$P_0, (\text{см}^3 \cdot \text{мм}) / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.})$	$E_p, \text{ ккал/моль}$	$P_0, (\text{см}^3 \cdot \text{мм}) / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.})$	$E_p, \text{ ккал/моль}$	$P_0, (\text{см}^3 \cdot \text{мм}) / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.})$	$E_p, \text{ ккал/моль}$
0,915	—	0,47	11,7	—	—	—	—
0,922	60	0,47	11,7	0,14	10,3	0,015	8,2
0,938	69	0,023	10,5	0,012	9,4	0,0016	7,4
0,954	78	0,015	10,6	0,0023	8,8	0,00089	7,4
0,960	81	0,0072	10,3	—	—	—	—
0,965	83	—	—	0,0011	8,8	0,00041	7,3

получены при исследовании последовательной кристаллизации полиэтилентерефталата и полипропилена¹⁵.

Уменьшение проницаемости с увеличением степени кристалличности полимера хорошо прослеживается на примере полиэтилена. Многочисленными исследованиями было показано^{15-23, 105}, что проницаемость полиэтилена быстро уменьшается с увеличением его плотности, которая в свою очередь пропорциональна степени его кристалличности (рис. 30). Изучение температурной зависимости газопроницаемости полиэтиленов¹⁶ позволило установить, что уменьшение коэффициента проницаемости P с увеличением степени кристалличности полиэтиленов в основном обусловлено снижением значений предэкспоненциального множителя P_0 и лишь в некоторой степени уменьшением кажущейся энергии активации проницаемости E_p (табл. 15).

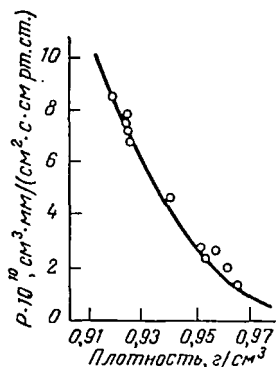


Рис. 30. Зависимость азотопроницаемости P от плотности полиэтилена¹⁹.

Преимущественное снижение проницаемости с увеличением степени кристалличности за счет множителя P_0 обусловлено уменьшением энтропии диффузионного процесса и свидетельствует об изменении числа аморфных областей и упорядочении их структуры.

Значения газопроницаемости аморфного полиэтилена, полученные путем экстраполяции кривой зависимости P от плотности к значению 0,860, отвечающему плотности аморфного полиэтилена, близки к значениям P для натурального каучука²⁴.

Газопроницаемость ряда полиэтиленов различной степени кристалличности подробно исследована в работе²⁵. Учитывая, что плотность полиэтилена линейно зависит от степени его кристалличности, автор предложил уравнение, устанавливающее связь между проницаемостью P и плотностью d полиэтилена:

$$P = k(1 - d)^n \quad (7.1)$$

где k и n — постоянные, характерные для данного газа (например, для азота $k = 148,2$; $n = 2,160$, для кислорода $k = 526,9$; $n = 2,181$).

Молекулы газов и паров диффундируют преимущественно через аморфные участки кристаллических полимеров^{19, 26}, так как кристаллические вещества с регулярно построенной решеткой кристалла весьма мало проницаемы²⁷. Так, влагопроницаемость кристаллического парафина значительно меньше влагопроницаемости частично закристаллизованного полиэтилена²⁸.

Введение небольших добавок парафина способствует понижению газопроницаемости полиэтилена²⁹, по-видимому, вследствие повышения плотности упаковки в аморфных участках полимера. Было показано²⁶, что влагопроницаемость кристаллических полимеров (полиэтилена, нейлона 6, 10 и полиэтилентерефталата) увеличивается пропорционально корню квадратному из объемного содержания аморфной части полимера:

$$P_{\text{крист}} = P_{\text{аморфн}} x_a^2 \quad (7.2)$$

где x_a — объемная доля аморфной части полимера; P — проницаемость полимера соответственно в кристаллическом и аморфном состоянии.

Зависимость (7.2) обусловлена тем, что коэффициент проницаемости представляет собой произведение коэффициентов диффузии и растворимости, каждый из которых возрастает линейно с увеличением аморфной части полимера²⁶. Данное заключение может быть сделано лишь при условии, если кристаллизация не вызывает дополнительного ограничения гибкости цепных молекул в аморфной части полимера, что является сомнительным.

В работах^{117, 118} исследовалось влияние степени кристалличности и фазового перехода на диффузионные свойства гуттаперчи. Было показано, что коэффициент взаимодиффузии CCl_4 и C_6H_6 в гуттаперче изменяется с изменением состава по кривой с максимумом. При температуре фазового перехода в случае диффузии CCl_4 коэффициент диффузии скачкообразно увеличивается, а для бензола — остается почти постоянным. Коэффициент диффузии быстро убывает с ростом степени кристалличности гуттаперчи.

При диффузии низкомолекулярного вещества в кристаллический полимер молекулы этого вещества проникают сначала в аморфную часть полимера и лишь в

случае достаточно большого его содержания может наступить плавление кристаллической части при условии, что уменьшение свободной энергии при набухании больше, чем возрастание свободной энергии при плавлении³⁰. В работе³¹ исследовали газопроницаемость частично закристаллизованного полиэтилентерефталата в зависимости от степени кристалличности. Было высказано предположение, что кристаллический полимер следует рассматривать как изотропную диффузионную среду, в которой диффузия задерживается чисто геометрически из-за наличия непроницаемых кристаллитов. Коэффициент диффузии D в кристаллическом полимере связан с D^* — коэффициентом диффузии в аморфном полимере простым соотношением³¹:

$$D = D^* \alpha \quad (7.3)$$

где α — объемная доля аморфной фазы.

Клют²⁰, исследуя влагопроницаемость полиэтилена, пришел к выводу, что различия, наблюдаемые при измерении коэффициентов P , D и σ для образцов полиэтилена различного происхождения, не могут быть объяснены лишь изменением степени кристалличности или способа расположения кристаллитов в аморфной фазе. Эти различия зависят от изменения структуры аморфной части полиэтилена, в частности от плотности этой структуры и наличия в ней микропустот²⁰. К подобному выводу пришел и Суон³², показавший, что удельный объем аморфной фазы полиэтилена высокой плотности нельзя определить путем линейной экстраполяции удельного объема расплава полиэтилена. Предполагается³², что плотность аморфной фазы изменяется за счет появления областей, имеющих промежуточную плотность между кристаллической и аморфной фазами, которые расположены на границе этих двух фаз.

Харди¹⁶, изучая растворимость и диффузию водяных паров в кристаллических полиацеталях, показал, что растворимость является линейной функцией степени кристалличности, а коэффициент диффузии возрастает с уменьшением плотности полимера. Характерно, что зависимость D от плотности для линейного полимера коррелирует с интенсивностью динамического пика механических потерь, связанного с размораживанием по-

движности основной цепи в аморфных областях полимера.

Исходя из развиваемых представлений, проницаемость кристаллических полимеров нельзя рассматривать как проницаемость аддитивной смеси аморфного и кристаллического полимеров, поскольку строение аморфной части меняется в зависимости от содержания кристаллической фазы в полимере.

Вопрос об изменении величины энергии активации диффузии газов и паров при переходе полимера из аморфного состояния в кристаллическое полностью не выяснен. Так, для натурального каучука¹² и гуттаперчи⁹ наблюдалось повышение, а для полипропилена и полиэтилена^{16, 33, 15} некоторое понижение энергии активации проницаемости с ростом степени кристалличности. Брандт¹⁹ считает, что как энергия активации диффузии E_D , так и теплота растворения ΔH газообразных углеводородов и азота остаются постоянными независимо от плотности полиэтилена. Клют²² на основе развитых им теоретических представлений также предполагает, что энергия активации диффузии не должна зависеть от степени кристалличности полимера. Однако следует иметь в виду, что аморфные области, являющиеся основными путями проникновения газов через полимер, с повышением степени кристалличности могут несколько изменять свою структуру^{34, 119}.

При высоких степенях кристалличности и большой гибкости цепных молекул полимера образование кристаллитов должно приводить к обеднению набора конформаций цепных молекул, в результате чего должна понижаться проницаемость и несколько возрастать энергия активации диффузии.

Роджерс¹⁰⁸, исследуя зависимость D и σ от плотности образцов линейных и разветвленных полиолефинов, пришел к выводу, что перенос газов в них в значительной мере зависит от неомогенной структуры образцов кристаллических полиолефинов, связанной с микропустотами, трещинами и капиллярами, появление которых определяется условиями кристаллизации и последующей термообработкой полимеров. Диффузионные характеристики в полиолефинах зависят от вида распределения и размеров микропустот. В полимерах, характеризующихся высокой степенью кристалличности,

в результате неплотной упаковки кристаллитов и появления напряженных участков цепных молекул, пересекающих межкристаллитные области, могут образовываться пороподобные пространства, размерами до 10—15 Å, диффузия по которым будет протекать при пониженной энергии активации. Примером таких полимеров могут быть полиэтилены высокой плотности и некоторые полиамиды. Таким образом, механизм переноса газа в высококристаллических полимерах следует представлять скорее как поверхностную диффузию по границам раздела кристаллов, микропорам или структурным дефектам кристаллов²⁰.

Вопрос о структуре некристаллических областей, которые определяют перенос газов и жидкостей в полукристаллических полимерах, рассматривался в работе¹⁰⁹. За основную структурную характеристику таких областей была принята степень напряженности сегментов полимерных цепей. Предполагается, что полимерная цепь может проходить последовательно через кристаллические и некристаллические области, причем кристаллические области играют роль сшивок или частиц наполнителя в аморфном материале, вследствие чего участки между ними находятся в напряженном состоянии. Активность растворителя, сорбированного такими напряженными областями, отличается от активности растворителя в ненапряженных областях. За характеристику степени напряженности сегментов была взята величина γ — отношение наблюдаемой активности к активности в гипотетическом состоянии полимера, в котором отсутствует влияние кристаллитов и сшивок. Значение γ может быть вычислено, исходя из степени кристалличности, числа эффективных эластических элементов в цепях и других параметров. В работе¹⁰⁹ установлено на примере линейного и разветвленного полиэтиленов, подвергнутых различной термической обработке, что значение γ определяется в первую очередь температурой, а не степенью кристалличности.

Интересные результаты были получены³⁵ при определении коэффициентов диффузии и растворимости азота и водорода в частично закристаллизованном полиэтилентерефталате. Образец полиэтилентерефталата насыщался газом, избыток газа вытеснялся ртутью, после чего растворенный в образце газ десорбировался в зам-

кнутый, предварительно эвакуированный объем, соединенный с манометром. Кинетика повышения давления в эвакуированном объеме позволяла вычислить D , а конечное давление — растворимость газа в полимере. Было найдено, что растворимость H_2 проходит через минимум при температуре стеклования полимера и слегка уменьшается при переходе от аморфного к кристаллическому состоянию полимера. Коэффициент диффузии H_2 зависит от степени кристалличности, уменьшаясь от $1,5 \cdot 10^{-8}$ для аморфного полимера до $0,6 \cdot 10^{-8}$ см²/с для полимера со степенью кристалличности 43%.

Растворимость некоторых газов в аморфном и кристаллическом полиэтилентерефталате выше и ниже T_g была изучена также в работе³⁶. Было показано, что с увеличением кристалличности растворимость газов в застеклованном полимере уменьшается.

Возможность частичного проникновения низкомолекулярных веществ в дефектные кристаллы полиэтилена вытекает и из работы³⁷ по исследованию молекулярного движения в кристаллическом полиэтилене. Методами ЯМР, дифракции рентгеновских лучей, диэлектрических потерь и диффузии *n*-гексана и бензола было установлено, что в кристаллической части полиэтилена низкой плотности наблюдается частичное вращение участков цепей, зависящее от дефектности решетки за счет включения в нее узлов разветвления цепных молекул. В отличие от полиэтилена низкой плотности вращение участков цепных молекул в кристаллитах полиэтилена высокой плотности сильно ограничено и сами кристаллиты построены более регулярно.

Сорбция паров органических веществ (углеводороды и галогенпроизводные) образцами полиэтилена различной плотности и разветвленности была исследована в работе¹⁷. Исходя из предположения, что сорбция реализуется лишь в аморфных участках полимера было выведено уравнение для набухания частично кристаллических полимеров, аналогичное уравнению Флори и Ренера для сшитых полимеров³⁸. Из полученного выражения можно определить среднюю молекулярную массу M_c отрезков цепи между кристаллитами. При 25°C значение M_c для разветвленного полиэтилена равно 215, для линейного — 100.

Влияние ориентации на газопроницаемость частично закристаллизованных полимеров

Ориентация высокополимеров под воздействием внешних сил сопровождается изменением формы и относительного расположения цепных молекул полимера, что приводит к перераспределению химических и межмолекулярных связей по направлению ориентации. Структурные изменения при ориентации существенно сказываются на механических и физико-химических свойствах полимеров³⁹.

Для полимерных пленок могут быть реализованы два случая ориентации: одноосная, при которой цепные молекулы полимера ориентированы преимущественно вдоль одного направления ориентации, и плоскостная, при которой цепные молекулы ориентированы преимущественно параллельно основной плоскости пленки. Частным случаем плоскостной ориентации является дуосная ориентация, при которой пленка растягивается по двум взаимноперпендикулярным осям, расположенным в основной плоскости пленки.

Ориентация полимерных молекул возможна как для аморфных, так и для кристаллических полимеров, у которых при растяжении наблюдается также и ориентация кристаллических областей. Для аморфных полимеров возможна ориентация всей цепной молекулы в целом (при необратимой пластической деформации) и ориентация участков молекул (при высокоэластических или вынужденно-эластических деформациях). Оба механизма ориентации имеют релаксационный характер, причем преобладание одного механизма ориентации над другим определяется температурой и скоростью вытяжки полимера.

Изменение формы цепных молекул при ориентации приводит к сокращению числа возможных конформаций молекул, т. е. к уменьшению энтропии полимера⁴⁰. Учитывая, что в выражении Эйринга для коэффициента диффузии D входит член $e^{\Delta S/h}$, можно предположить⁴¹, что ориентация полимера будет способствовать уменьшению значения D при диффузии в полимерах. Общий характер этого явления зависит от гибкости цепных молекул при данной температуре. Изменение гибкости цепных молекул при ориентации полимера должно при-

водить к изменению сорбционных свойств и диффузии, а следовательно, и проницаемости полимера.

Процесс сорбции низкомолекулярных веществ определяется в основном гибкостью полимерной цепной молекулы; уменьшение гибкости, в результате ее выпрямления за счет уменьшения числа конформаций или усиления межмолекулярных взаимодействий, должно приводить к понижению сорбции при ориентации в результате уменьшения энтропии смешения⁴¹.

Однако эти соображения относятся главным образом к аморфным полимерам, находящимся в высокоэластическом состоянии. В результате исследований сорбции в ориентированных застеклованных полимерах установлено, что сорбция существенно зависит от того, происходит ли при ориентации понижение или повышение плотности упаковки полимера. В случае жестких цепных молекул при растяжении полимера в ряде случаев наблюдается уменьшение плотности и соответствующее повышение сорбционной способности полимера. Так, было показано⁴², что ориентированные полистирол и поливинилхлорид сорбируют гидрированные мономеры в заметно больших количествах, чем те же полимеры в неориентированном состоянии. Аналогичные результаты были получены при изучении сорбции этилбензола ориентированным полистиролом⁴³; ацетона — ориентированным полиметилметакрилатом⁴⁴ и паров растворителей — плоскоотно-ориентированными пленками эфиров целлюлозы⁴⁵.

Сложный характер влияния ориентации на структуру аморфных застеклованных полимеров не позволяет достаточно точно прогнозировать характер изменения проницаемости при холодной вытяжке полимеров. В ряде случаев, например для полистирола¹⁴ и поливинилбутираля¹⁹, начальная величина проницаемости после холодной вытяжки полимерного стекла не изменяется.

Несколько иные результаты были получены при исследовании сорбции низкомолекулярных веществ ориентированными и неориентированными кристаллическими полимерами. При изучении сорбции воды полиамидными волокнами было показано, что сорбционная способность ориентированного волокна несколько выше, чем неориентированного, в области малых значений давления пара и ниже при высоких значениях давления пара^{46, 47}.

Понижение сорбционной способности при вытяжке полиамидного волокна объясняется либо увеличением кристаллической фазы полимера⁴⁶, либо разрывом внутримолекулярных и образованием межмолекулярных водородных связей⁴⁷, способствующих общему повышению энергии межмолекулярных связей в полимере.

Заметное изменение сорбции при ориентации кристаллических полимеров наблюдали также Каргин и Гатовская⁴⁸. Было показано, что сорбция *n*-пентана капроном и *n*-гексана нейлоном при ориентации повышается, а сорбция *n*-гексана полиэтиленом уменьшается. Если повышение сорбции полиамидов обусловлено разрыхлением структуры, то в случае полиэтилена понижение плотности упаковки может перекрываться фактором обеднения конфигурационного набора при ориентации. На основании проделанных исследований Каргин и Гатовская пришли к выводу⁴⁹, что изменения сорбционных свойств кристаллических и жестких аморфных полимеров при ориентации определяются в основном изменением плотности упаковки цепных молекул.

Вит, Алклей и Фрабетти⁵⁰ исследовали статическим сорбционным методом растворимость N_2 , CH_4 , Ar и O_2 в частично кристаллических ориентированных пленках полиэтилентерефталата при температурах ниже T_c . Растворимость этих газов, рассчитанная на единицу аморфной фазы, начиная с толщин пленок от 3 мкм и выше, практически одинакова для ориентированного и неориентированного полимера и подчиняется закону Генри. Число исследований, посвященных процессам переноса низкомолекулярных веществ в ориентированных полимерах, невелико. Так, Хегель⁵¹ изучал диффузию некоторых красителей в растянутом и нерастянутом каучуке, пользуясь явлением дихроизма при растяжении. Диффузия ацетона через ориентированный нитрат целлюлозы исследовалась в работе⁵².

Парк установил⁵³, что коэффициент диффузии метиленхлорида несколько увеличивается при ориентации макромолекул полистирола в плоскости пленки. Следует отметить, что анизотропия полимера при ориентации приводит к различной скорости диффузии низкомолекулярных веществ в продольном и поперечном направлениях. Изучение диффузии в системах ориентированный застеклованный полимер — растворитель показало, что

значение коэффициента D в этих системах зависит от направления потока диффузии к оси ориентации, причем наименьшее значение D характерно для параллельного оси ориентации диффузионного потока^{54, 55}. Чем выше степень ориентации макромолекул, тем больше анизотропия диффузии. С повышением температуры анизотропия диффузии уменьшается и при температуре, равной температуре стеклования полимера, практически исчезает. Причиной анизотропии ориентированного полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, является различие в скорости кооперативного движения сегментов цепных молекул в параллельном и перпендикулярном оси ориентации направлениях, обусловленное напряжением молекулярных цепей.

Это явление в особенности резко выражено в таких сильно ориентированных материалах, какими являются волокна. Например, молекулы многих бензидиновых красителей (конго—рот) могут диффундировать только перпендикулярно, но не параллельно оси волокна⁵⁶.

Несомненно, что процессы ориентации в застеклованных полимерах связаны с возникновением внутренних напряжений, которые должны оказывать влияние на диффузию в полимерах. Баркер⁵⁷, изучая диффузию кислорода в поликарбонате и полиметилметакрилате, показал, что приложенные извне растягивающие механические напряжения заметно увеличивают коэффициент диффузии, а сжимающие — приводят к небольшому его уменьшению.

При исследовании газопроницаемости пленок некоторых частично закристаллизованных полимеров (гуттаперча, полиэтилен НП, полиамид 6) было установлено, что после предельной ориентации газопроницаемость пленок уменьшается либо в связи с дополнительным повышением степени кристалличности полимеров, либо с увеличением плотности упаковки аморфных областей полимеров¹². Возможность увеличения плотности упаковки молекул полиэтилена при растяжении пленок отмечается также в работе⁵⁸.

И то подтверждает²⁴, что проницаемость исследованных им пленок также уменьшается с увеличением ориентации. Правда, в случае ориентации экструдированных полиэтиленовых пленок изменение проницаемости невелико.

Было установлено^{112, 113}, что ориентированные полиэтиленовые пленки характеризуются значительно меньшими коэффициентами сорбции и диффузии по отношению к различным органическим растворителям, чем неориентированные пленки. Интересно отметить, что для полиэтиленовой пленки, выдержанной в бензоле, растянутой на 100% и высушенной под нагрузкой, наблюдалось резкое повышение коэффициента диффузии метиленхлорида (примерно в 200 раз) по сравнению с исходной пленкой. По-видимому, это происходило за счет появления пористости¹¹⁴.

Исследование проницаемости пленок из сополимера этилена с дибутилмаленнатов по отношению к He, Ar и CH₄, растянутых на холоду до 500—600%, показало¹⁰⁶, что одноосная вытяжка приводит вначале к незначительному снижению проницаемости и не изменяет кажущейся энергии активации проницаемости до значений растяжения не более 490%. Однако при дальнейшем растяжении в области образования «шейки» значения проницаемости снижаются, а энергии активации проницаемости возрастают. Авторы предполагают, что растяжение полимера в области образования «шейки» приводит к ориентации молекул в аморфных областях, это способствует снижению подвижности сегментов и соответственно уменьшению проницаемости. Значительное уменьшение проницаемости полипропиленовых пленок при их ориентации наблюдалось в работе⁵⁹. Близкие к указанным результатам были получены Брандтом⁶⁰ и Бойером⁶¹. Было показано, что коэффициенты диффузии и растворимости газов изменяются при растяжении таких частично кристаллических полимеров, как полиэтилен, полипропилен и нейлон. Величина и направление этих изменений зависят от свойств диффундирующего вещества и температуры эксперимента. Ориентация аморфного поливинилбутираля не влияла на коэффициент диффузии.

Лазоский и Гобс²⁶ считают, что при ориентации происходит «замораживание» структуры, вызываемое снижением гибкости цепных молекул и обеднением конформационного набора. Это противоречит концепции об изменении проницаемости за счет повышения плотности структуры при ориентации полимеров. Авторы показали, что при одинаковой плотности полиэтиленотерепфталатные

пленки могут иметь различную влагонепроницаемость в зависимости от степени ориентации.

Ориентация кристаллических полимеров сопровождается повышением кажущейся энергии активации газонепроницаемости¹². Это повышение может происходить одновременно за счет увеличения энергии активации диффузии и теплоты растворения газа в полимере, что связано с уменьшением гибкости цепных молекул в аморфной части при его ориентации. Ослабление молекулярного движения с повышением степени ориентации при растяжении полимеров наблюдалось методом ЯМР в линейном полиэтилене⁶² и в некоторых полиэфирах⁶³.

Ориентация ряда аморфных полимеров при определенной степени деформации сопровождается кристаллизацией полимера. Поэтому по изменению газонепроницаемости натурального каучука при растяжении можно вначале судить о влиянии ориентации, а затем при последующем растяжении о совместном влиянии ориентации и кристаллизации каучука^{12, 64}. Изменение коэффициента газонепроницаемости каучука при растяжении наблюдается лишь при его кристаллизации, что соответствует повышению его плотности.

Перегруппировка звеньев цепных молекул, происходящая при ориентации, не приводит к изменению газонепроницаемости полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии*. Влияние растяжения на проницаемость резин из натурального каучука, вулканизованного перекисями, было изучено Барри и Пляттом⁶⁵. Они определяли проницаемость по отношению к пропану, *n*-бутану и изобутану при растяжении от 0 до 400% в интервале температур 30—50 °С. Полученные результаты экстраполировались к нулевой концентрации. При 200%-ном растяжении резины изменения коэффициента проницаемости не наблюдалось, выше 200% происходило постепенное снижение проницаемости (до 40% от исходной). Интересно, что экспериментально полученное значение P для частично закристаллизованных пленок медленно уменьшается со временем (1% в месяц), стремясь к равновесному значению P^∞ . Это уменьшение может быть обусловлено постепенной кристаллизацией

* Это не распространяется на мембраны из наполненных эластомеров или на латексные пленки¹¹⁵.

и переориентацией звеньев в направлении растяжения. Авторами предложена модель растянутой пленки, представляющая аморфную проницаемую среду, в которой размещены непроницаемые для паров цилиндрические кристаллиты, оси которых параллельны направлению растяжения пленки. Исходя из принятой модели, для изменения проницаемости резины предложено уравнение:

$$\Delta \bar{P}_0^\infty = [1 - (\lambda_v/2 - \lambda_v)] \cdot 100 \quad (7.4)$$

где $\Delta \bar{P}_0^\infty$ — относительное уменьшение проницаемости, %; λ_v — доля сечения, занятая кристаллитами.

При растяжении резины наблюдалось также небольшое повышение энергии активации проницаемости ($\Delta E_p = 1,5 \pm 0,5$ ккал/моль).

Таким образом, ориентация полимеров в высокоэластическом состоянии при температурах, превышающих T_c , существенно не влияет на растворимость и диффузию малых молекул, пока растяжение не вызывает кристаллизацию. Влияние растяжения частично кристаллических полимеров на растворимость и диффузию зависит от исходной степени кристалличности неориентированного полимера. В полимерах с низкой степенью кристалличности (10—15%), например в полиэтилентерефталате, влияние ориентации заключается в уменьшении проницаемости до величин меньших, чем в неориентированных образцах с такой же степенью кристалличности²⁶. Влияние ориентации на проницаемость постепенно снижается по мере увеличения исходной степени кристалличности полимера. При средних степенях кристалличности (40—50%) дополнительное упорядочение структуры в процессе растяжения вследствие ориентации мало и не приводит к существенному различию в проницаемости⁶⁶.

В исследованиях влияния двуслойной деформации полимерных пленок на паро- и газопроницаемость^{67, 68} отмечается сложный характер зависимости коэффициента проницаемости от величины деформации. Характер изменения P определяется зависимостью свободного объема полимера от деформации⁶⁷. Теоретическое обоснование механизма активированной диффузии низкомолекулярных веществ в деформированных полимерных пленках было дано Маниным⁶⁹. Проницаемость напряженно-

деформированных полиэтиленовых пленок жидкостями⁷⁰ и газами⁷¹ постепенно уменьшается и по достижении определенного предела, названного авторами «критической» деформацией, скачкообразно возрастает¹²¹. Можно предполагать, что при критической деформации наблюдается объединение дефектов, образующихся в пленке при растяжении, в единую систему, обеспечивающую перенос газа или пара в пленке по механизмам фазовой проницаемости.

Влияние на газопроницаемость кристаллизации, ориентации и других процессов, приводящих к структурным изменениям в полимерах, было рассмотрено Робертсом и Каммермейером⁷². В основу положена концепция образования «дырок» в полимере, через которые протекает диффузия, и подсчет расходуемой при этом энергии. Если система обладает внутренней энергией E и энтропией S , то свободная энергия A равна

$$A = E - TS \quad (7.5)$$

Если представить коэффициент проницаемости P как

$$P = P_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} + \frac{S}{R} \right) \quad (7.6)$$

то после преобразований получаем

$$\Delta A = (E_2 - E_1) - T(S_2 - S_1) = -RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (7.7)$$

Если предположить, что при кристаллизации уровень внутренней энергии не изменяется и что процесс кристаллизации есть функция только температуры, то $E_2 = E_1$ и

$$P_2/P_1 = \exp \frac{S_2 - S_1}{R} \quad (7.8)$$

Из уравнения (7.8) следует, что уменьшение энтропии системы, например в процессе кристаллизации полимера, соответствует уменьшению проницаемости. Применяя концепцию Флори о зависимости внутренней энергии полимера от растяжения и используя выражение

$$RT \ln \frac{P_s}{P_h} = \int x \, dL \quad (7.9)$$

(где x — сила, L — растяжение, а индексы s и h относятся соответственно к напряженному и ненапряженному

состояниям), авторы получили выражение

$$RT \ln \left(\frac{P_s}{P_h} \right) = -E^{\ddagger} + \beta + TS^{\ddagger} - \beta k_2^2 T^2 \quad (7.10)$$

где $\beta = k_1 L_0^2 / 2$; L_0 — начальная длина образца; k_1 — упругая константа материала; k_2 — термический коэффициент.

Выражение (7.10) позволяет оценить изменение проницаемости в ориентированных полимерах. Для проверки термодинамической теории проницаемости и установления связи проницаемости со структурой полимеров проведено исследование⁷³ проницаемости неориентированных и ориентированных пленок аморфных и кристаллических полимеров. Было экспериментально подтверждено, что проницаемость химически идентичных пленок, различающихся по своей структуре, логарифмически изменяется с изменением энтропии пленок, которая зависит от ориентации, напряжения и содержания кристаллической фазы. В свою очередь, из данных о проницаемости пленок может быть определена энтропия кристаллизации полимеров.

Морфология кристаллических образований и проницаемость полимеров

Цепные молекулы полимеров в блоке расположены не хаотически, а образуют плотно упакованные образования, получившие название надмолекулярных структур^{1, 73, 74}. Первичными надмолекулярными структурами аморфных полимеров являются пачки, построенные из развернутых цепных молекул, или глобулы, образованные из свернутых цепей⁷⁵. Пачки характеризуются наличием дальнего порядка в расположении цепей и отсутствием дальнего трехмерного порядка звеньев. При регулярном строении цепных молекул пачки могут превращаться в кристаллические образования. Кристаллические структуры, возникающие в полимерах, характеризуются большим разнообразием морфологических форм^{76, 77, 82}. Так, пачки при кристаллизации полимеров могут переходить в плоскостные ленточные структуры, которые в свою очередь часто образуют сферолиты⁷⁸.

Размеры сферолитов в кристаллических полимерах можно регулировать, варьируя время и температуру

кристаллизации⁷⁹, а также путем введения зародышей кристаллизации^{80, 81}.

Характер надмолекулярных структур, их размеры и взаиморасположение, плотность упаковки молекул в первичных элементах структуры и, наконец, морфология сложных кристаллических образований должны оказывать влияние на величину и характер диффузии и растворимости низкомолекулярных веществ в полимерах. В пачке, являющейся основным элементом надмолекулярной структуры аморфного полимера, обеспечивается более или менее полная параллелизация участков цепных молекул, поэтому можно предположить, что в самой пачке более плотная упаковка молекул, чем в промежутках, отделяющих пачки друг от друга. По аналогии с переносом газов и паров через кристаллические полимеры можно считать, что перенос низкомолекулярных веществ в аморфных полимерах будет происходить преимущественно по границам раздела пачек. В результате огибания пачек молекулами диффундирующего низкомолекулярного вещества путь молекул в полимере будет возрастать и, следовательно, значение эффективного коэффициента диффузии уменьшается. Диффузия по межпачечным пространствам должна характеризоваться также и меньшей энергией активации, так как в областях между пачками должно наблюдаться уменьшение межмолекулярных сил и плотности энергии когезии, а также повышение конфигурационного набора цепных молекул. Различие в размерах и формах кристаллических образований сказывается на изменении ряда физических свойств полимеров, в том числе и на процессах переноса низкомолекулярных веществ в полимерах. Так, было показано, что на коэффициенты диффузий низкомолекулярных углеводородов и некоторых постоянных газов в полиэтилене влияют термическая обработка и предыстория образцов полиэтилена, что связано с изменением их кристаллической структуры^{18, 19, 83, 107, 122}.

Бедоур и сотр.⁸⁴ установили, что пленки из полиэтилена, подвергнутые отжигу в сухом состоянии и в парах растворителей, заметно изменяют свои сорбционные и диффузионные характеристики. Сорбция, считая на единицу объема полиэтилена, возрастает с повышением температуры отжига и увеличением концентрации растворителя, использованного для обработки. Авторы

предполагают, что обработка полимера снижает число эффективных поперечных связей, обусловленных влиянием кристаллитов на аморфные области полимера, и одновременно способствует включению части таких областей в кристаллиты, в результате чего полимер больше набухает в контакте с жидкостью, несмотря на возрастающую степень кристалличности. Перенос газов через пленки линейного полиэтилена, подвергнутые термической обработке, был исследован также в работе⁸⁵. Авторы измеряли коэффициенты P , D и σ в пленках полиэтилена, полученных из расплава при охлаждении с различной скоростью и подвергнутых затем отжигу вблизи температуры плавления. Было показано, что коэффициенты растворимости σ этана и аргона пропорциональны содержанию аморфной фазы и почти не зависят от тепловой предыстории образцов. Однако значения σ гелия оказались аномально большими и существенно менялись при тепловой обработке. Эта аномалия обусловлена дефектами типа вакансий в кристаллической фазе; молекулы этана и аргона в этих дефектах поместиться не могут. Аналогично объясняются и аномально высокие значения коэффициентов проницаемости для гелия.

Кажущаяся энергия активации диффузии аргона и этана не зависит также от тепловой обработки полиэтилена и полипропилена¹¹⁰. Отмечается, что различие в морфологической структуре полиамидов, в частности в размере сферолитов, сказывается на большинстве физических свойств и в том числе на газопроницаемости этих полимеров^{86, 87}.

Эби определил⁸⁸, что при условии удаления поверхностного слоя пленки коэффициент диффузии этана в полиэтилене меняется пропорционально размерам сферолитов. Он также отметил, что микродефекты, образующиеся при кристаллизации полиэтилена, способствуют увеличению коэффициентов проницаемости и диффузии.

Развитие крупных сферолитов, с резко образованными границами раздела, может привести к образованию трещин за счет проявления внутренних напряжений в пленке⁸⁹⁻⁹². Такого рода трещины возникают на границах сферолитов в пленке изотактического пропилена, политрихлорфторэтилена⁹³ и полиэтилентерефталата, в результате чего проницаемость этих полимеров сильно

возрастает⁹⁰. Возможно, что образование трещин в аморфных стеклообразных полимерах, возникающих за счет внутренних напряжений^{91, 94}, также в значительной мере определяется характером надмолекулярных образований.

В высокоэластических полимерах аморфную часть следует рассматривать как область наиболее дефектных мест кристаллической решетки полимера. При наличии сферолитной структуры следует считать, что аморфная часть полимера сосредоточена по границам сферолитов и, следовательно, диффузия в таких полимерах, так же как и в металлах⁹⁵ с мелкокристаллической структурой, должна протекать в основном по межсферолитным пространствам, что и было показано в ряде работ методом авторыдиографии^{96, 97, 123}.

Изучение растворимости и диффузии ионола и дифениламина в изотактическом полипропилене показало, что низкомолекулярные вещества мобилизуются преимущественно в аморфных и дефектных областях полипропилена¹²⁰. По этим же областям протекает и диффузия.

Интересные результаты о влиянии морфологических форм кристаллизации в полиэтилене и полипропилене на характер распределения радиоактивных газов и их перенос в полимерах получил Бекман^{98, 99}. При крупносферолитной структуре полимера радон диффундирует преимущественно по межсферолитным пространствам и частично вдоль радиусов сферолита.

Размеры сферолитов изотактического полипропилена существенно не влияют на азотопроницаемость пленок до диаметров порядка 100 мкм (рис. 31)¹⁰⁰. Однако при диаметрах сферолитов больше 100 мкм наблюдается резкое возрастание значений коэффициентов проницаемости, что объясняется появлением трещин как внутри, так и между сферолитами вследствие возникновения

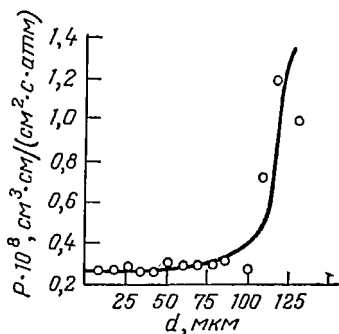


Рис. 31. Зависимость азотопроницаемости P от среднего диаметра d сферолитов полипропиленовых пленок при 20 °С.

внутренних напряжений при образовании крупных сферолитов в процессе кристаллизации полимеров^{101, 102}.

Микропустоты в полукристаллическом полибутене и их влияние на газопроницаемость изучались в работе¹¹¹. Было показано с помощью электронной микроскопии и светорассеяния под малыми углами, что микропустоты можно обнаружить внутри ламелей, между ламелями и между сферолитами.

При рассмотрении влияния морфологии кристаллитов на газопроницаемость кристаллических полимеров основным требованием является проведение сравнительных экспериментов при строго одинаковых степенях кристалличности полимеров. При одинаковой степени кристалличности полимеры с различной формой кристаллических образований характеризуются различными значениями коэффициентов газопроницаемости^{103, 104}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. См. с. 139.
2. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. См. с. 125.
3. Манделькерн Л., Успехи химии, 27, № 2, 193 (1958).
4. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров, М.—Л., «Химия», 1966. 336 с.
5. Slichter W. P., J. Appl. Phys., 32, № 11, 2339 (1961).
6. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Успехи химии, 24, № 7, 785 (1955).
7. Каргин В. А., Маркова Г. С., Ж. физ. хим., 29, № 7, 1273 (1955).
8. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., 84, № 15, 2857 (1968).
9. Amerongen G., J. Polymer Sci., 2, № 4, 381 (1947).
10. Beaman R. G., J. Polymer Sci., 9, № 5, 470 (1952).
11. Каргин В. А., Соголова Т. И., ДАН СССР, 88, № 5, 867 (1953).
12. Рейтлингер С. А., Ярхо И. С., Коллоид. ж., 17, № 5, 387 (1955).
13. Рейтлингер С. А., Докторская диссертация. М., 1967.
14. Morgan P. W., Ind. Eng. Chem., 45, № 10, 2296 (1953).
15. Jeschke D., Stuart H. A., Z. Naturforsch., 16a, № 1, 37 (1961).
16. Myers A., Rogers C., Stannett V., Szwarc M., Mod. Plast., 34, № 9, 157 (1957).
17. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M., J. Phys. Chem., 63, № 9, 1406 (1959).
18. Michaels A. S., Parker R. B., J. Polymer Sci., 41, № 138, 53 (1959).
19. Brandt W. W., J. Polymer Sci., 41, № 138, 403 (1959).

20. Klute C. H., J. Appl. Polymer Sci., 1, 340 (1959).
21. Michaels A. S., Bixler H. I., J. Polymer Sci., 50, 393 (1961).
22. Klute C. H., J. Polymer Sci., 41, № 138, 307 (1959).
23. Reinhard H., Kunststoffe, 6, 241 (1958).
24. Ito Y., J. Chem. High Polymer, 18, № 189, 13 (1961).
25. Alter H., J. Polymer Sci., 57, № 165, 925 (1962).
26. Lasoski S. W., Gobbs W. H., J. Polymer Sci., 36, № 130, 21 (1959).
27. Valentine L., J. Polymer Sci., 27, № 115, 313 (1958).
28. Михайлов М. М., Дьяченко Т. И., Электричество, № 8, 24 (1947).
29. Benthin G., Kunststoffe, 46, № 3, 135 (1956).
30. Flory P., J. Chem. Phys., 17, № 3, 303 (1949).
31. Michaels A. S., Alan S., Vieth W. H., Barrie J. A., J. Appl. Phys., 34, № 1, 13 (1963).
32. Swan P. R., J. Polymer Sci., 42, № 140, 525 (1960).
33. Myers A. W., Stannett V., Szwarc M., J. Polymer Sci., 35, 285 (1959).
34. Рейтлингер С. А. В сб. «Успехи химии и технологии полимеров». Сб. 3. М., Госхимиздат, 1960. См. с. 184.
35. Draisbach H. G., Jeschke D., Stuart H. A., Z. Naturforsch., 17a, № 6, 447 (1962).
36. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A., J. Appl. Phys., 34, № 1, 1 (1963).
37. McCall D. W., Slichter W. P., J. Polymer Sci., 26, № 113, 171 (1957).
38. Flory P. J., Rehner J. J., J. Chem. Phys., 11, 512 (1943).
39. Липатов Ю. С., Успехи химии, 26, № 7, 768 (1957).
40. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., Издательский центр, 1953. См. с. 164.
41. Липатов Ю. С., Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Ж. физ. хим., 32, № 1, 131 (1958).
42. Липатов Ю. С., Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Ж. физ. хим., 30, № 5, 1075 (1956).
43. Липатов Ю. С., Кандидатская диссертация. ФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1954.
44. Rassel E. W., Nature, 195, 91 (1950).
45. Козлов П. В., Коростылев Б. Я. В кн. «Сообщения о научной работе Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева». Вып. 3. М., Госхимиздат, 1955. См. с. 57.
46. Abbott N. Y., Goodings A. B., J. Text. Inst., 40, 232 (1949).
47. Михайлов Н. В., Файнберг Э. З., Коллоид. ж., 16, 120 (1954).
48. Каргин В. А., Гатовская Г. В., ДАН СССР, 100, № 1, 105 (1955).
49. Каргин В. А., Гатовская Г. В., Ж. физ. хим., 29, № 5, 889 (1955).
50. Vieth W. R., Alcalay H. H., Frabetti A. J., J. Appl. Polymer Sci., 8, № 5, 2125 (1964).
51. Haegel J., Helv. Chim. Acta, 27, № 7, 1669 (1944); Rubb. Chem. Techn., 19, № 4, 987 (1946).
52. Drechsel P., Hoard J. L., Long F. A., J. Polymer Sci., 10, № 2, 241 (1953).

53. Park G. S., J. Polymer Sci., 11, 97 (1953).
54. Шапхаев Э. Г., Чалых А. Е., Васенин Р. М., ДАН СССР, 197, № 4, 876 (1971).
55. Шапхаев Э. Г., Кандидатская диссертация, МТИЛП, 1972.
56. Frey-Wyssling A., J. Polymer Sci., 2, № 3, 314 (1947).
57. Barker R. E., J. Polymer Sci., 58, № 166, 553 (1962).
58. Dole M., Heitinger W. et al., J. Chem. Phys., 20, 781 (1952).
59. Funk W. U., SPE Journal, 20, № 5, 441 (1964).
60. Brandt W. W., J. Polymer Sci., 41, № 138, 415 (1959).
61. Boyer R. F., J. Appl. Phys., 25, № 7, 825 (1955).
62. Slichter W. P. Growth and Perfection of crystals. N. Y., 1958.
63. Ward J. M., Trans. Faraday Soc., 56, 648 (1960).
64. Amerongen G., Rev. Gen. du Caout., 21, № 3, 50 (1944).
65. Barrie J. A., Platt B., J. Polymer Sci., 54, № 160, 261 (1961).
66. Роджерс К. Конструкционные свойства пластмасс. М., «Химия», 1967. См. с. 249.
67. Yasuda H., Stannett V., Frisch H. L., Peterlin A., Makromol. Chem., 73, 188 (1964).
68. Herrman O., Angew. Chemie, 74, № 16, 633 (1962).
69. Манин В. Н., ДАН СССР, 194, № 6, 1361 (1970).
70. Громов А. Н., Манин В. Н. В сб. «Стабильность полимерных материалов и изделий из них». Сб. 1. М., 1971. См. с. 123—126.
71. Кретьова Л. И., Манин В. Н., Лаврентьев В. В., Пласт. массы, № 7, 68 (1969).
72. Roberts R. W., Kammermeyer K., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 6, 2175 (1963).
73. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л., Коллоид. ж., 19, 131 (1957).
74. Каргин В. А. Современные проблемы науки о полимерах. М., Изд-во МГУ, 1962. См. с. 120.
75. Бакеев Н. Ф., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, № 6, 630 (1964).
76. Каргин В. А., Андрианова Г. П., ДАН СССР, 146, № 6, 1337 (1962).
77. Keith H. D., J. Polymer Sci., A2, № 10, 4339 (1964).
78. Каргин В. А., Корецкая Г. А., Богаевская Т. А., ДАН СССР, 149, № 2, 370 (1963).
79. Banks W., Sharples A., Makromol. Chem., 67, 42 (1963).
80. Каргин В. А., Соголова Т. И., Раппопорт-Молодцова Н. Я., ДАН СССР, 156, № 6, 1406 (1964).
81. Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К., ДАН СССР, 156, № 5, 1156 (1964).
82. Келлер А., Phys. Today, 23, 42 (1970); Усп. физ. наук, 105, № 4, 721 (1971).
83. Michaels A. S., Baddour R. F., Bixler H. J., Choо C. Y., Riv. Combust, 16, № 4, 181 (1962).
84. Baddour R. F., Michaels A. S., Bixler H. J., De Filippi R. R., Barrie J. A., J. Appl. Polymer Sci., 8, № 2, 897 (1964).

85. Michaels A. S., Bixler H. J., Fein H. L., J. Appl. Phys., 35, № 11, 3165 (1964).
86. Müller A., Pefluger R., Plastics, 24, 350 (1959).
87. Steinbuch R. T., British Plastics, 37, № 12, 676 (1964).
88. Eby R. K., J. Appl. Phys., 35, № 9, 2720 (1964).
89. Каргин Б. А., Соголова Т. И., Павлюченко Н. Н., ДАН СССР, 147, № 2, 407 (1962).
90. Stuart H. A., Werkstoff. Korrosion, 13, № 1, 12 (1962).
91. Spurr O. K., Niegish W. D., J. Appl. Polymer Sci., 6, № 23, 585 (1962).
92. Barish L., J. Appl. Polymer Sci., 6, № 24, 617 (1962).
93. Garner F. H., Ellis S. R., Gill G. C., J. Appl. Chem. (London), 6, № 9, 407 (1956).
94. Kambour R. P., Nature, 195, № 4848, 1299 (1962).
95. Зайт В. Диффузия в металлах. М., Издательский, 1958. См. с. 228.
96. Meyer J. D., Ochs R. J., Science, 142, № 3597, 1316 (1963).
97. Борисов В. Т., Голиков В. М., Зав. лаб., 22, № 2, 178 (1956).
98. Заборенко К. Б., Бекман И. Н., Радиохимия, 10, № 2, 268 (1968).
99. Бекман И. Н. Кандидатская диссертация, МГУ, 1970.
100. Косовова З. П., Рейтлингер С. А., Высокомол. соед., А9, № 2, 415 (1967).
101. Каргин В. А., Соголова Т. И., Надарейшвили Л. И., Высокомол. соед., 6, № 7, 1272 (1964).
102. Фаерман В. Г., Горячко Г. В., Слонимский Г. Л., ДАН СССР, 158, № 2, 446 (1964).
103. Савин А. Г., Карпов В. Л., Шапошникова Т. К., Соголова Т. И., Высокомол. соед., Б9, № 7, 496 (1967).
104. Савин А. Г., Шапошникова Т. К., Карпов В. Л., Соголова Т. И., Каргин В. А., Высокомол. соед., А10, № 7, 1584 (1968).
105. Varsany I., Madyarkém. lapja, 19, № 9, 470 (1964).
106. Michaels A. S., Vieth W. E., Bixler H. Y., J. Appl. Polymer Sci., 8, № 6, 2735 (1964).
107. McCrume N. G., Polymer, 5, № 6, 319 (1964).
108. Rogers C. E., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 6, № 1, 142 (1965).
109. Michaels A. S., Hausslein R. W., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 6, № 1, 428 (1965).
110. Vieth W., Wnerth W. F., J. Appl. Polymer Sci., 13, № 4, 685 (1969).
111. Beatty C. L., Rogers C. E., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 9, № 1, 66 (1968).
112. Peterline A., Williams J. L., Stannett V., J. Polymer Sci., pt. A-2, 5, № 5, 957 (1967).
113. Williams J. L., Peterline A., Macromol. Chem., 120, 215 (1968).
114. Williams J. L., Peterline A., Macromol. Chem., 135, 41 (1970).
115. Fauchon A. J., Lenoir J., Escoules M., Quinson J. F., Lallemand A., Eyraud P., Eyraud Ch., Rev. Gen. du Caout., 47, № 7/8, 861 (1970).

116. Hardy G. E., J. Polymer Sci., pt. A-2, 5, № 4, 67 (1967).
117. Орлова С. П., Васенин Р. М., Чалых А. Е., Высокомол. соед., A9, № 8; 1739 (1967).
118. Щипачева Н. А., Орлова С. П., Чалых А. Е., Васенин Р. М., Высокомол. соед., A14, № 5, 1132 (1972).
119. Pasternak R. A., Christensen M. V., Heller J., Macromolecules, 3, № 3, 366 (1970).
120. Раппопорт Н. Я., Шляпников Ю. А., Громов Б. А., Дубинский В. З., Высокомол. соед., A14, № 7, 1540 (1972).
121. Манин В. Н., Громов А. Н., ДАН СССР, 206, № 2, 414 (1972).
122. Peterlin A., Williams J. L., Brit. Polymer J., 4, № 4, 271 (1972).
123. Кирюшин С. Г., Громов Б. А., Высокомол. соед., A14, № 8, 1715 (1972).

ПРОНИЦАЕМОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вопросы переноса газов и паров через полимерные материалы, представляющие системы, которые помимо полимера содержат и другие компоненты, имеют большой научный и технический интерес. В современной технике чистые полимеры применяются довольно редко. Обычно для изготовления изделий используют полимерные материалы, являющиеся сложными системами на основе полимеров с добавками различных веществ — пластификаторов, антиокислителей, светостабилизаторов, красителей, порошкообразных и волокнистых наполнителей. Введение тех или иных компонентов в состав полимерного материала может существенно повлиять как на основные параметры переноса, так и на механизм переноса в целом.

Весьма важно, является ли данная многокомпонентная система гомогенной или гетерогенной. В гомогенных системах, которые могут рассматриваться как истинные растворы газов, жидкостей или полимеров в полимерах, диффузия газов протекает по механизму, аналогичному в принципе механизму прохождения газов в исходном чистом полимере.

В гетерогенных системах основной фазой, определяющей перенос газа через материал, является непрерывная фаза системы. Следует заметить, что свойства непрерывной полимерной фазы в гетерогенных системах могут существенно отличаться от свойств исходного полимера в результате перехода полимера в «пленочное» состояние или вследствие взаимодействия полимера с наполнителем. В результате соединения друг с другом отдельных структурных элементов неполимерного компонента, будь то пузырьки газа, капли жидкости или частицы твердых веществ, в гетерогенных полимерных

системах могут образовываться особые структуры, с которыми связаны новые пути газа с частичной или полной заменой диффузионной проницаемости другими механизмами процесса переноса. Так, для газонаполненных полимеров — пенопластов возможно соединение отдельных пузырьков газа с образованием пор и капиллярных ходов; в полимерах, содержащих жидкости, — слияние капель с образованием сквозных жидкостных ходов; в полимерах с твердыми наполнителями — образование газовых вакуолей вдоль границ раздела полимер — наполнитель. Влияние подобных структур на процессы переноса через многокомпонентные гетерогенные мембраны было кратко рассмотрено еще в работах Манегольда¹⁻³.

Классификации гетерогенных систем и структурных форм распределения фаз друг в друге приведены в работе^{154, 155}. Подробный анализ диффузии и проницаемости в гетерогенных системах был сделан Барре-ром¹⁵⁵.

Двухкомпонентные полимерные системы в зависимости от исходного фазового состояния второго компонента могут быть отнесены к одной из следующих четырех групп.

Системы полимер — газ

1. Однородные гомогенные системы, представляющие собой раствор газа в полимере. Поскольку концентрация растворяющихся газов очень мала и их влияние на свойства полимеров незначительно, эти системы в данной главе не рассматриваются.

2. Двухфазные гетерогенные системы типа пенопластов или пеноэластомеров с замкнутыми порами, заполненными газом.

Системы полимер — жидкость

1. Однофазные гомогенные системы, представляющие собой растворы жидкостей в полимерах. Важным примером таких систем являются пластифицированные полимеры. К этой группе могут быть отнесены системы полимер — вода и полимер — растворитель.

2. Двухфазные гетерогенные системы, представляющие собой дисперсии жидкостей в полимерах. Жидкость

распределена в полимере в виде отдельных замкнутых капель.

3. Двухфазные гетерогенные системы, в которых жидкость распределена в полимере по системе открытых капилляров.

Системы полимер — полимер

1. Гомогенные смеси полимеров, образующие истинные растворы.

2. Гетерогенные смеси полимеров, несовместимые друг с другом (например, пленки, полученные из латексов и их смесей).

3. Многослойные полимерные системы.

Системы полимер — твердый наполнитель

Полимерные материалы, содержащие твердые порошкообразные или волокнистые наполнители.

Проницаемость систем полимер — газ

Газонаполненные полимерные материалы благодаря высоким показателям теплоизоляционных и механических свойств, низкой кажущейся плотности, хорошим электро- и звукоизоляционным характеристикам получили широкое распространение в ряде отраслей народного хозяйства. Согласно классификации, предложенной Берлином⁴, газонаполненные пластмассы и эластомеры могут быть отнесены либо к материалам с ячеистой структурой, либо к пористым материалам. Ячеистыми (пенистыми) материалами принято называть пластмассы или резины, в которых газ заполняет несообщающиеся между собой полости (ячейки). В пористых материалах заполненные газом полости сообщаются между собой, образуя общую систему каналов, обеспечивающую свободное протекание газа или пара.

В качестве системы полимер — газ целесообразно рассматривать лишь ячеистые (пенистые) полимерные материалы, в которых газовая фаза является своеобразным «наполнителем». В этом случае полимерная фаза непрерывна и обеспечивает плотность системы, а механизм переноса газа через пенопласт в конечном итоге

определяется диффузионной проницаемостью полимерной фазы. В отличие от пенопластов поропласты характеризуются фазовой проницаемостью за счет переноса газа через открытые полости системы. Пенопласты не используются в технике в качестве газонепроницаемых материалов, в связи с чем в литературе почти нет сведений об их газопроницаемости.

В первом приближении следует считать, что газопроницаемость пенопластов обратно пропорциональна их кажущейся плотности, т. е. условно проницаемость слоя пенопласта можно рассматривать как проницаемость эквивалентной ему по массе сплошной пластинки из того же полимера. При этом, однако, следует учитывать влияние высокой ориентации за счет растяжения при формировании ячеек поропласта на его газопроницаемость.

Было показано¹⁵⁶, что в жестких пенополиуретанах газовая фаза образует систему заполняющих пространство правильных четырнадцатигранников со стенками из тонких пленок полимера. Данные представления были положены в основу расчета коэффициентов диффузии в пенопластах¹⁵⁷. Процесс диффузии газов через жесткие пенопласты с закрытыми порами был описан математически с помощью феноменологических представлений диффузионной теории⁵. Выведено уравнение, устанавливающее связь между коэффициентом проницаемости и плотностью пенопласта. Для проверки уравнения проведена серия экспериментов по замеру скорости уменьшения содержания двуокиси углерода под вакуумом на примере эпоксидных, силиконовых и полиуретановых пенопластов различной плотности, показавшая хорошее совпадение теории с опытом.

Влагопроницаемость жестких пенопластов, полученных вспениванием фтортрихлорметаном продуктов конденсации полифункциональных ароматических и алифатических полиспиртов с толуиленизоцианатом, была исследована в работе⁶. Было показано, что пены, полученные из ароматических полиолов, хуже пропускают воду, чем из алифатических. Влагопроницаемость понижается с уменьшением размеров ячеек пены и увеличением плотности пенопласта. Интересно отметить, что при длительном хранении теплопроводность пенополиуретана повышается за счет постепенного проникновения в поры азота и кислорода из воздуха и обратной диффу-

зии из паров применяемого в качестве пореобразователя трифторхлорметана⁷.

Гент и Топкинс⁸ изучали возникновение и рост пузырьков растворенного в эластомере газа (N_2 , Ar , CO_2) на примере вулканизатов НК и сополимера бутадиена со стиролом в условиях постепенного уменьшения первоначального давления. Получены данные о минимальном начальном давлении P_c газа, при котором появляются пузырьки диаметром порядка 10^{-3} см, о скорости роста пузырьков и числе образовавшихся пузырьков. Полученные результаты хорошо совпадают с развитой теорией, согласно которой скорость роста пузырька зависит от коэффициента диффузии газа и упругой энергии эластомера. Согласно теории начальное давление P_c газа в пузырьке выражается формулой

$$P_c = 5G/2 \quad (8.1)$$

где G — модуль сдвига эластомера.

Исследованию основных физико-химических характеристик микропузырей, условиям их возникновения и роста посвящены также работы^{9, 10}. Вопросы возникновения и развития замкнутых пор в полимерах представляют большой интерес в связи с разработкой нового везикулярного (пузырькового) фотографического процесса, в котором появление изображения (позитива) связано с образованием пузырьков в слое термопласта^{11, 12}. Условия появления пузырьков в зависимости от химического состава, температуры, физико-химических свойств и проницаемости термопластов были изучены в работах Нагорного и др.^{13, 14}.

Наконец, проницаемость имеет существенное значение и непосредственно для процесса формирования пенопластов. Газопроницаемость влияет на формоустойчивость пенопластов: при высоких степенях вспенивания и повышенных температурах влияние газопроницаемости на формоустойчивость усиливается. Способ регулирования плотности пенопластов на основе полистирола путем использования различных паров и газов при образовании ячеек пенопластов описан в работе¹⁵.

Для получения материалов с минимальными размерами ячеек необходимо применять газы с наименьшей величиной проницаемости через пленки вспениваемого полимера.

Проницаемость систем полимер — жидкость

Высокомолекулярные соединения способны поглощать жидкости непосредственно либо из паровой фазы. В случае паров жидкостей этот процесс принято называть сорбцией, в случае поглощения полимером жидкостей (растворителей) — набуханием. Поглощение паров полимером имеет равновесный характер и зависит от упругости пара и температуры. Сорбция паров приводит к изменению механических, физико-химических, оптических, электрических и диффузионных свойств полимеров.

Изменение свойств полимеров зависит от количества поглощенных паров и характера взаимодействия жидкости с полимером. При растворении паров жидкостей в полимерах наблюдается равномерное распределение молекул растворителя среди цепных молекул полимера, в результате происходит уменьшение межмолекулярного взаимодействия в полимере и повышение набора конформаций цепных молекул, что способствует быстрому возрастанию коэффициентов проницаемости и диффузии газов и паров в полимерах.

При взаимодействии полимеров с жидкостями могут образоваться три типа систем: жидкость растворяется в полимере с образованием однородной гомогенной системы; жидкость распределяется в полимере в виде изолированных капель; жидкость распределяется в полимере в виде отдельных, соединенных друг с другом полостей, образующих систему заполненных жидкостью капилляров.

В первом случае механизм переноса газов и паров в принципе не отличается от переноса через чистый, не содержащий растворенной жидкости полимер. Это является практически наиболее важным, так как сюда могут быть отнесены виды переноса газов через полимеры, содержащие влагу, и через пластифицированные полимеры.

Во втором случае перенос газа в известной степени аналогичен переносу через наполненные полимеры.

Наконец, в третьем случае перенос осуществляется через заполненные жидкостью капилляры и полости в полимере. Практически это имеет место при определении газопроницаемости увлажненных пористых материалов, кожи, картона, а также некоторых набухших пленок.

Процессы переноса газа через полимеры, содержащие растворенные жидкости, в зависимости от практического значения можно разделить условно на две группы. К первой группе следует отнести проницаемость полимеров, содержащих легколетучие жидкости, например проницаемость гигроскопических полимеров, содержащих влагу. Ко второй группе можно отнести проницаемость полимеров, содержащих малолетучие жидкости — пластификаторы.

Влияние влажности полимеров на газопроницаемость

Активное поглощение воды или какой-либо другой жидкости полимером способствует ослаблению молекулярного взаимодействия и реализации гибкости цепных молекул, в результате чего газопроницаемость полимера повышается. Полимеры, содержащие в молекулах полярные группы и отличающиеся повышенной гидрофильностью, характеризуются значительным увеличением газопроницаемости в увлажненном состоянии, в то время как неполярные полимеры практически сохраняют постоянную газопроницаемость как в сухом, так и в увлажненном состоянии (табл. 16) ¹⁶.

Таблица 16. Проницаемость полимеров в зависимости от относительной влажности

Полимер	Относительная влажность, %	Проницаемость, отн. ед.			
		H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂
Гидрат целлюлозы	0	1	1	1	1
	100	12,6	5,4	5,7	54,3
Полиамид	0	—	—	—	1
	100	—	—	—	10,3
Поливинилиден-фторид	0	—	—	—	1
	100	—	—	—	1,01
Полиэтилен	0	—	1	—	1
	100	—	1,1	—	1,3

Изучение проницаемости газов, воды и паров некоторых органических растворителей через гидратцеллюлозные пленки показало, что гидратцеллюлозная пленка (целлофан) является исключительно малопроницаемой для газов в сухом состоянии ¹⁷. Газопроницаемость и способность пропускать пары органических растворителей

у целлофана быстро увеличиваются по мере увлажнения¹⁸. Проницаемость целлофана по отношению к парам метанола, этанола и бензола в среднем на два порядка меньше, чем по отношению к парам воды¹⁹. Кинетика сорбции и десорбции воды в системе гидрат целлюлозы— вода была подробно изучена Ньюнсом²⁰, который предположил, что первые порции воды в процессе сорбции концентрируются в наиболее доступных местах полимера, а затем уже разрушается система межмолекулярных связей.

При десорбции присутствие воды и жесткость структуры препятствуют восстановлению связей между цепями, чем объясняется появление гистерезиса.

Изучение сорбции и диффузии водяных паров в нейлоне²¹ позволило установить, что при содержании воды менее 4 вес. % молекулы воды плотно сорбируются полимером и обладают малой подвижностью. При концентрации выше 4 % подвижность молекул воды сильно возрастает, что авторы связывают с характером изменения плотности упаковки аморфных областей полимера в присутствии воды. Общий характер поглощения водяных паров полимерами имеет ступенчатый характер и может быть описан суммой экспоненциальных функций.

Особая роль малых концентраций воды при диффузии была отмечена в работе²². Путем изучения изотерм сорбции и кинетики сорбции и десорбции воды в полиметилметакрилате было показано, что коэффициенты диффузии воды, вычисленные по уравнению Фика, при десорбции сохраняют постоянное значение, а при сорбции уменьшаются с увеличением влагосодержания в полимере. Это, на первый взгляд, непонятное явление может быть объяснено тем, что сорбция воды уменьшает свободный объем в полимере, что и оказывает влияние на уменьшение коэффициента диффузии.

Данные представления подтверждаются увеличением плотности полиметилметакрилата в период начальной стадии сорбции водяных паров²². Аналогичные результаты по изучению проницаемости пленок некоторых полимеров различными газами в зависимости от степени увлажнения были получены Ито²³. Газопроницаемость гигроскопичных полимеров, например поливинилового спирта, быстро увеличивалась с повышением влагосодержания в пленке. Это связано с ростом коэффициента

диффузии, обусловленного увеличением гибкости цепных молекул за счет пластифицирующего действия воды. Для негигроскопичных пленок, например пленок из полиэтилена, коэффициенты проницаемости и диффузии сначала уменьшались, а затем вновь возрастали, проходя через минимум. В результате проведенных исследований было установлено, что многие гигроскопичные полимеры, способные поглощать значительные количества влаги при набухании в воде с разрывом водородных связей, при увлажнении резко повышают свою газопроницаемость (на два-три порядка). Это относится, например, к желатине²⁴, полиамидам^{25, 26}, поливиниллово-му спирту²³ и другим гидрофильным полимерам. При значительном увлажнении, например при набухании в воде, многие гидрофильные полимеры превращаются в гели, проницаемость газов через которые протекает за счет диффузии растворенного вещества в жидкости^{27, 28}. Значения коэффициентов диффузии в таких гелях приближаются к значениям коэффициентов диффузии тех же веществ в чистых жидкостях¹⁶¹. Так, коэффициенты диффузии глицерина в набухшем в воде целлофане близки по значению к коэффициентам диффузии глицерина в воде²⁹.

Исследование параметров переноса воды и метанола в силиконовых каучуках¹⁶² и некоторых других полимерах^{163, 164} позволило установить, что при высоких относительных давлениях паров диффундирующих веществ наблюдается уменьшение D и E_D с ростом концентрации сорбируемого вещества. Полученные результаты могут быть объяснены образованием агрегатов диффузанта в полимере, что приводит к уменьшению подвижности молекул воды¹⁶⁵.

Лонг и Томпсон³⁰ исследовали влияние воды на диффузию органических растворителей в полимерах. Ими была изучена диффузия в системах вода — ацетон — поливинилацетат, вода — тетрахлоруглерод поливинилацетат, вода — ацетон — ацетат целлюлозы и вода — бензол — полистирол. Для первых трех систем было установлено значительное увеличение скорости диффузии паров растворителей в полимер в присутствии воды. Например, скорость диффузии ацетона в поливинилацетат при давлении паров ацетона 80 мм рт. ст. повышалась в 25 раз при добавлении паров воды в количестве, соответствующем относительной влажности 68%; скорость

диффузии четыреххлористого углерода повышается в тех же условиях в 75 раз. Для систем бензол — полистирол заметного влияния паров воды на скорость диффузии не обнаружено. Кинетическая кривая сорбции состоит из двух участков: первый из которых соответствует быстрому поглощению водяных паров полимером и второй — поглощению растворителя полимером, содержащим уже равновесное количество воды. Ускорение сорбции в присутствии паров воды авторы связали с большей скоростью сорбции паров воды исследованными полимерами и ее пластифицирующим действием на них, в результате чего скорость диффузии повышается по сравнению со скоростью диффузии для сухого полимера.

Исследование газопроницаемости пленок полимеров, находящихся в равновесии с сорбированными парами, показало, что при сорбции паров C_6H_{14} и CCl_4 полиэтиленом низкой плотности наблюдается значительное повышение проницаемости полиэтиленовых пленок по отношению к азоту и кислороду³¹. При этом значение коэффициентов газопроницаемости P полиэтилена линейно возрастает с увеличением весовой концентрации сорбированного гексана, а значение энергии активации E_p остается приблизительно постоянным. Изменение значений P обусловлено ростом коэффициента диффузии D , в то время как коэффициент растворимости газов σ при сорбции пленкой органических растворителей существенно не изменяется. В системе гидрат целлюлозы — вода значение P для O_2 и N_2 и в особенности для CO_2 быстро возрастает с увеличением относительного давления паров воды. График зависимости P для CO_2 от весовой концентрации воды в гидрате целлюлозы имеет два линейных отрезка, пересекающиеся в точке, отвечающей относительной влажности, равной 74%. На значения P полиэтилена для O_2 , N_2 , CO_2 относительная влажность газов не влияет. Предполагается, что сорбция паров воды не влияет на содержание кристаллической части и набухание происходит только в аморфных областях полимеров. Газопроницаемость смеси газов часто зависит от высокой растворимости одного из входящих в смесь газов. Так, исследование полиэтилена по отношению к смеси этана с бутаном показало³², что проницаемость смеси увеличивается с ростом концентрации бутана по сравнению с расчетной (по исходным коэффициентам P)

вследствие пластифицирующего действия бутана. В интервале температур 30—60 °С параметры P , D и σ для смеси бутан—этан являются функцией концентрации бутана, так как растворимость бутана значительно превышает растворимость этана.

Газопроницаемость пластифицированных полимеров

При пластификации происходит смещение температуры стеклования полимера в область более низких температур. Это достигается введением в полимер высококипящих растворителей — пластификаторов^{33, 34}. Основное назначение пластификаторов в общем случае заключается в повышении подвижности структурных элементов полимеров. Введение в полимер низкомолекулярного пластификатора уменьшает межмолекулярные взаимодействия и приводит к изменениям, в известной мере аналогичным изменениям при тепловом воздействии^{35, 36}.

В зависимости от того, проникают ли молекулы пластификатора внутрь пачек полимера или только размещаются между пачками, различают внутripачечную и межпачечную пластификацию^{37—39}. Обычно рассматривают два предельных случая, относящихся к пластификации полярных и неполярных полимеров. Как известно, температура стеклования полярного полимера определяется взаимодействием полярных групп соседних цепных молекул. Если в такой полярный полимер ввести полярный, хорошо совместимый с полимером пластификатор, то взаимодействие цепных молекул полимера за счет сольватации полярных групп полимера молекулами пластификатора ослабляется и полимер застекловывается при более низкой температуре⁴⁰. Если молекулы пластификаторов содержат полярные группы, каждая из которых может экранировать одну полярную группу в цепи полимера, можно считать^{41, 42}, что понижение температуры стеклования ΔT_c пропорционально n — числу молей введенного пластификатора, т. е. $\Delta T_c = kn$ (где k — коэффициент пропорциональности). Данное выражение, однако, не учитывает размеры и формы молекул пластификатора и во многих случаях не подтверждается опытными данными. Зависимость температуры стеклования от формы и размеров молекул пластификатора

наиболее четко проявляется при пластификации неполярных полимеров неполярными пластификаторами. В этом случае понижение температуры стеклования ΔT_c пропорционально объемной доле пластификатора ϕ , т. е. $\Delta T_c = k\phi$, где k — коэффициент пропорциональности.

Реальные системы полимер — пластификатор, как правило, не подчиняются полностью ни одному из рассмотренных крайних случаев пластификации, так как практически помимо межмолекулярного взаимодействия следует учитывать величину и форму молекул пластификатора⁴⁴. В результате введения повышенных количеств пластификаторов в полимеры наблюдается уменьшение межмолекулярного взаимодействия между цепными молекулами и повышение их гибкости. Оба эти фактора должны способствовать повышению газопроницаемости полимеров⁴⁵. Действительно, при введении диэтилфталата и дибутилфталата в ацетат целлюлозы газопроницаемость ацетилцеллюлозных пленок значительно возрастает⁴⁶. Аналогичное влияние пластификации на газопроницаемость полимеров было установлено в работах^{47, 48}.

Весьма эффективно сказывается пластификация на повышении газопроницаемости полимеров, характеризующихся малыми величинами коэффициентов проницаемости, например на проницаемость полихлортрифторэтилена⁴⁹.

Доти⁵⁰ установил, что пластификация приводит к повышению величины $\lg D_0$ и уменьшению отрицательных значений теплоты и энтропии растворения водяных паров в сополимере винилхлорида с винилацетатом (табл. 17). Повышение энтропии растворения водяного пара при пластификации полимера свидетельствует о том, что молекулы воды могут свободнее мигрировать в пластифицированном полимере в отличие от исходного, в котором наблюдается прочная фиксация молекул воды полярными группами полимера.

Влияние пластификации на газопроницаемость полимеров зависит от характера взаимодействия пластификатора с полимером и от формы и размеров молекул пластификатора^{51, 52}. В ряде случаев зависимости P и D от количества введенного пластификатора имеют вид сложных кривых.

Таблица 17. Влияние пластификации на влагопроницаемость сополимера винилхлорида и винилацетата⁵⁰

Сополимер <i>i</i>	E_p , ккал/моль	$\lg P_0$	E_D , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔS , э. е.
Винилхлорид и винил- ацетат без пластифи- катора	2,6	-4,62	9,1	-6,5	-20,8
Винилхлорид и винил- ацетат с 25% трикрезил- фосфата	8,7	-0,30	9,3	-0,6	-3,6
с 25% пластифика- тора SC	7,8	+0,30	7,8	0	-2,7

Для пленок из поливинилхлорида, пластифицированных алкилфталатами, повышение коэффициентов P и D связано с возрастанием числа углеродных атомов в алкильных группах. Влагопроницаемость полимерных пленок (ПВХ и эфиры целлюлозы) возрастает с увеличением содержания пластификатора и его молекулярного объема^{53, 54}. Имеющиеся данные относятся к пластифицированным полимерам в высокоэластическом состоянии.

Кнаппе показал⁵⁵, что энергия активации диффузии самих пластификаторов в поливинилхлорид значительно уменьшается с ростом концентрации пластификатора в пленке. В работе⁵⁶ исследована газопроницаемость поливинилхлоридных пленок, пластифицированных в широком диапазоне концентраций пластификатора, что позволило охватить одновременно все физические состояния полимера от стеклообразного до вязкотекучего включительно.

Общий характер зависимости изменения газопроницаемости полимера от концентрации пластификатора приведен на рис. 32, на котором в качестве примера изображена зависимость водородопроницаемости пленок поливинилхлорида от содержания пластификатора — диметилфталата. Концентрация пластификатора выражена в мольных долях, за молекулярный вес полимерного компонента принята условно величина 62,5 — масса

одного звена молекулы поливинилхлорида. Кривая имеет три характерных участка, отвечающих стеклообразному, высокоэластическому и вязкотекучему состояниям аморфных полимеров⁵⁷.

Полученные данные позволяют считать, что добавки пластифицирующих веществ в поливинилхлорид влияют на изменение газопроницаемости в различной степени в зависимости от физического состояния полимера.

Введение пластификатора в поливинилхлорид в количествах, не вызывающих изменения стеклообразного

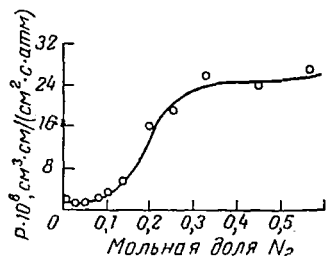


Рис. 32. Зависимость коэффициента водородопроницаемости P от мольной доли диметилфталата N_2 в бинарной системе поливинилхлорид—диметилфталат при 20°C .

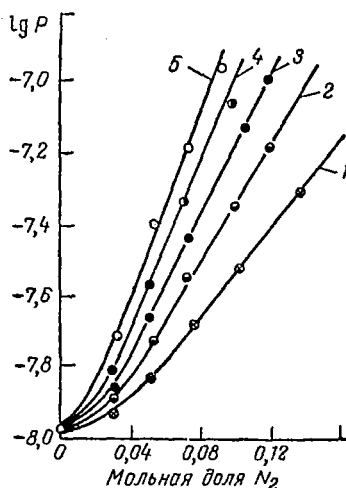


Рис. 33. Зависимость коэффициента водородопроницаемости P от мольной доли N_2 пластификата при 20°C :

1—диметилфталат; 2—диэтилфталат; 3—дибутилфталат; 4—диамилфталат; 5—диоктилфталат.

состояния при данной температуре, мало влияет на газопроницаемость, так как молекулы пластификатора связываются отдельными группами по цепи и не вызывают существенных изменений в ее гибкости. Действительно, введение малых количеств пластификаторов в полимеры, например не более 5—10 вес. % дибутилфталата в поливинилхлорид⁵⁸, приводит к аналогичному повышению прочности полимера, что объяснимо с точки зрения пачечной теории строения линейных полимеров^{37, 59}. Малые количества пластификатора, заполняя пространство между пачками молекул полимера, способствуют общему увеличению межмолекулярного взаи-

модействия, упорядочению структур и повышению плотности полимера, в результате чего возрастают прочность и деформируемость полимера⁶⁰. Можно предполагать, что малые количества пластификатора, введенные в полимер и не изменяющие стеклообразного состояния, будут снижать исходную проницаемость полимера. Наиболее значительный прирост газопроницаемости с увеличением содержания пластификатора в полимере ($\Delta P/\Delta N$) наблюдается для высокоэластического состояния.

В высокоэластическом состоянии молекулы пластификатора разделяют цепные молекулы полимера, вследствие чего наблюдается уменьшение потенциальных барьеров вращения цепей, способствующее быстрому повышению газопроницаемости. Можно предположить, что введение молекул пластификатора не ограничивается лишь одним взаимодействием с полярными группами, а сказывается на более широком участке цепных молекул.

Исследование проницаемости поливинилхлорида, пластифицированного эфирами фталевой кислоты с различными алифатическими алкилами, показало, что объем молекулы пластификатора при одной и той же мольной доле оказывает большое влияние на газопроницаемость пластифицированного полимера (рис. 33).

Наконец, в вязкотекучем состоянии увеличение содержания пластификатора не вызывает существенного изменения величины межмолекулярного взаимодействия, так как процесс разделения цепных молекул поливинилхлорида в основном уже закончен. В связи с этим для вязкотекучего состояния характерно лишь медленное повышение газопроницаемости при введении дополнительных количеств пластификатора.

Проницаемость систем полимер — полимер

Проницаемость пленок из смесей полимеров

Смешивание полимеров широко используется в технике для создания материалов с промежуточными свойствами, которые применяются в качестве клеев, покрытий, дублирующих слоев и для других целей⁶¹. Полимеры могут смешиваться с образованием истинного раствора одного полимера в другом, т. е. с образованием

термодинамически устойчивой системы полимер — полимер. Такие полимеры принято называть совместимыми³³. В большинстве случаев, однако, полимеры не совмещаются друг с другом, образуя микро- или макронеоднородные системы^{62–65}.

Макронеоднородные системы характеризуются наличием грубых гетерогенных образований одного полимера в другом^{66, 67}. Микронеоднородные системы формируются из расслаивающихся в растворах полимеров, причем несовместимость проявляется на уровне пачек или элементарных кристаллических образований⁶⁸. В ряде случаев системы, характеризующиеся микронеоднородностью непосредственно после смешения полимеров, обладают способностью за счет диффузии постепенно превращаться в однородные термодинамически устойчивые растворы одного полимера в другом⁶⁹.

Коэффициенты диффузии газов и паров в смешанных макрогетерогенных полимерных системах зависят от формы и содержания частиц диспергированного полимера, причем величина коэффициента диффузии в основном определяется свойствами непрерывной фазы. Таким образом, коэффициенты диффузии газов и паров в неоднородных полимерных смесях отражают не только количественное соотношение исходных полимеров, но и характер распределения их друг в друге.

Амеронген⁷⁰ впервые показал, что, применяя добавки пербунана, полинзобутилена, тиокола и других малопроницаемых каучуков к натуральному каучуку, можно снизить его газопроницаемость.

В общем, перенос газов или паров в среде, состоящей из двух и более компонентов, представляет сложное явление, зависящее от природы и характера взаимодействия компонентов и процессов на границе раздела фаз. Благодаря аномальному распределению пенетранта в таких системах концентрационная и температурная зависимости параметров переноса отличаются от таковых для гомогенной среды. Особый интерес представляют случаи фиксированного градиента химической или структурной неоднородности в мембране, обусловленные различными плотностью сшивок, кристаллическостью, концентрацией функциональных групп и т. п.¹⁵³. Азотопроницаемость смесей натурального каучука с некоторыми синтетическими эластомерами была изучена

Барбье⁷¹. Общий характер полученных в работе кривых «проницаемость — состав смеси» показан на рис. 34.

Исследование смесей поливинилхлорида с сополимерами бутадиена и нитрила акриловой кислоты, содержащих различное количество нитрильных групп, показало, что их влагопроницаемость уменьшается с увеличением содержания нитрильных групп в исходном сополимере⁷². Это объясняется значительным снижением коэффициентов диффузии воды при некотором повышении коэффициентов растворимости.

Газопроницаемость смесей полиэтилена низкой плотности с полиэтиленом высокой плотности, полиизобутиленом и полипропиленом по отношению к CO_2 , N_2 , O_2 , He и парам воды была исследована Ито⁷³. Введение полиэтилена высокой плотности в полиэтилен низкой плотности способствовало снижению коэффициентов P , D и σ . Смес

и полиэтилена низкой плотности с полипропиленом характеризовались наличием максимума проницаемости P , который отвечал, по мнению автора, максимальной гетерогенности смеси. Известно, что введение полярных полимеров невысокой молекулярной массы в резины, например феноло-формальдегидной или инденкумароновой смол, способствует значительному снижению газопроницаемости резин на основе СКС-30 и НК⁷⁴. Выражения для коэффициентов проницаемости смесей эластомеров в зависимости от значений P исходных эластомеров хорошо согласуются с экспериментальными данными¹⁵².

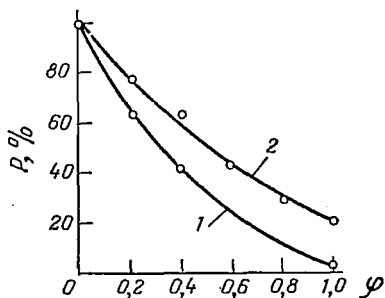


Рис. 34. Относительная азотопроницаемость смесей натурального каучука с синтетическими эластомерами⁷¹ (φ — относительное весовое содержание синтетических эластомеров в смеси):
1 — полиизобутилен; 2 — неопрен W.

Проницаемость многослойных пленок

Система полимер — полимер с точки зрения определения проницаемости может быть рассмотрена не только как мембрана из смеси несовмещающихся

полимеров, но и как мембрана, состоящая из нескольких последовательных слоев различных полимеров.

Многослойные пленки широко применяются для изготовления герметичных упаковок продуктов и промышленных товаров^{75, 76}. Одной из задач при разработке многослойных пленок является уменьшение их газопроницаемости при сохранении ценных свойств слоев более проницаемых полимеров⁸⁰.

Было показано, что суммарная газопроницаемость многослойных пленок может быть рассчитана независимо от направления потока, если коэффициенты проницаемости отдельных слоев не зависят от давления пенетранта^{77-79, 159}. Общее уравнение стационарного потока для системы из i слоев заданной формы (пластина, цилиндр, сфера) было выведено Фришем¹⁵⁸.

При стационарном режиме переноса газа под влиянием падения давления Δp через многослойную пленку толщиной l , состоящую из n различных полимерных слоев, скорость переноса J одинакова в каждом слое и определяется по уравнению

$$J = P_i (\Delta p_i / \Delta x_i) = P (\Delta p / l) \quad (8.2)$$

где Δp_i — падение давления в i -том слое толщиной Δx_i ; P — коэффициент проницаемости.

Величина P/l представляет собой проницаемость P^* , тогда

$$J = P_i^* \Delta p_i = P^* \Delta p \quad (8.3)$$

Сопrotивление проницаемости $1/P^*$ многослойной пленки равно сумме сопротивлений проницаемостей отдельных слоев⁷⁸, если для исследуемой системы P^* не зависит от давления, а диффузия не зависит от межфазных барьеров между слоями:

$$\frac{1}{P^*} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{P_i^*} \quad (8.4)$$

при условии, что

$$\Delta p = \sum_{i=1}^n \Delta p_i$$

Согласно уравнению (8.4) перенос газа через многослойную пленку не зависит от порядка размещения отдельных слоев полимеров. Для пленки, состоящей из двух

полимерных слоев с проницаемостями P_1^* и P_2^* , уравнение (8.4) может быть представлено в виде

$$\frac{1}{P^*} = \frac{1}{P_1^*} + \frac{1}{P_2^*} \quad (8.5)$$

Откуда

$$P^* = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + P_2^*} \quad (8.6)$$

где P^* — проницаемость двухслойной пленки.

Соответствующее решение может быть получено для многослойной пленки, состоящей из n полимерных слоев. Если $P_1^* \gg P_2^*$, то, как следует из уравнения (8.6), $P^* \approx P_2^*$.

Рассчитанные по формуле (8.6) значения газопроницаемости двухслойных полимерных пленок хорошо совпадают с экспериментальными данными⁸⁰.

Значительное снижение проницаемости многослойной пленки может быть достигнуто при использовании в качестве одного из слоев металлического¹²¹ или неорганического (SiO_2 , Al_2O_3) покрытия¹⁰⁰ толщиной 0,02—0,2 мкм. Температурная зависимость проницаемости двухслойных пленок может быть описана при помощи известного уравнения температурной зависимости проницаемости полимеров:

$$P^* = P_0^* e^{-E_p/RT} \quad (8.7)$$

Подставив значение P^* из выражения (8.7) в уравнение (8.5), получаем:

$$\frac{e^{E_p/RT}}{P_0^*} = \frac{e^{E_p'/RT}}{P_{0,1}^*} + \frac{e^{E_p''/RT}}{P_{0,2}^*} \quad (8.8)$$

где E_p и P_0^* — константы для двухслойной пленки; индексы 1 и 2 относятся к исходным слоям полимеров.

Температурная зависимость двухслойных пленок в координатах $\lg P^* - 1/T$ выражается прямой линией. Если $P_1^* \gg P_2^*$, температурная зависимость двухслойной пленки определяется в первую очередь температурной зависимостью проницаемости слоя полимера, имеющего меньшую проницаемость.

Проницаемость полимерных систем, содержащих твердый наполнитель

Роль наполнителей в полимерных материалах

Введение наполнителей существенно влияет на механические и физико-химические свойства полимерных материалов. Наполненные полимерные материалы представляют собой макроскопически неоднородные системы, содержащие диспергированные вещества, распределенные в непрерывной фазе — полимере. Твердые наполнители в зависимости от формы частиц подразделяются на порошкообразные и волокнистые⁸¹. Порошкообразные твердые наполнители можно условно разделить на две группы: усиливающие наполнители, при введении которых прочность полимеров значительно повышается, и инертные наполнители — не влияющие на прочность полимеров.

Несмотря на наличие ряда теорий, характер взаимодействия частиц наполнителя с полимером, и в частности физико-химические процессы, приводящие к «усилению» полимеров при введении наполнителей, полностью еще не выяснены. Современные представления о природе взаимодействия наполнителей с полимерами рассмотрены в монографии Липатова⁸².

Один из наиболее вероятных механизмов усиления полимеров при введении наполнителей заключается в возникновении адсорбционной связи между полимером и поверхностью частиц наполнителя с последующим развитием пространственной структуры, включающей частицы активного наполнителя^{83–85}.

Теоретические представления об усиливающем действии активных наполнителей на полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, были развиты Ребиндером⁸⁷, Липатовым⁸², Печковской⁸⁶ и другими исследователями.

Было показано, что наполненный полимер можно рассматривать как систему тонких полимерных пленок, фиксированных между частицами наполнителя⁸⁸.

Активные наполнители образуют в эластомерах структурные сетки, влияющие, в свою очередь, на структуру заключенного в сетке полимера⁸⁶. Молекулы полимера сорбируются на поверхности частиц наполни-

теля, образуя слои, характеризующиеся ограниченным набором конформаций и, следовательно, более рыхлой упаковкой⁸². Эффект усиления, выражающийся в повышении показателей механических свойств полимеров в наполненном виде, тем больше, чем слабее межмолекулярное взаимодействие в исходном полимере⁸⁵.

Высокоэластические полимеры в аморфном состоянии обладают способностью к большему усилению, чем полимеры, кристаллизующиеся при растяжении, в которых кристаллиты частично выполняют роль дисперсной фазы⁸⁹.

Размеры частиц⁹⁰, форма частиц⁹¹, прочность связи частиц наполнителя с полимером^{92, 93} также влияют на изменение свойств полимеров при наполнении. Наибольшими усиливающими свойствами обладают частицы диаметром от 0,1 до 10 мкм. С увеличением поверхности, отнесенной к массе наполнителя, усиливающее действие наполнителя возрастает. Форма частиц наполнителя существенно влияет главным образом на сопротивление резин надрыву и раздиру.

Согласно работам Маргаритова⁹⁴ главными факторами, определяющими эффективность наполнителя в отношении усиления прочности резин, являются лиоадсорбционная способность и молекулярная природа наполнителя.

Проблеме влияния наполнителей на физико-химические свойства полимеров посвящена обширная литература. Большое внимание в теории усиления уделяется вопросам образования структур из частиц наполнителя в каучуке⁹⁵⁻⁹⁸.

Установлено, что влияние наполнителей на свойства резин обусловлено способностью наполнителей взаимодействовать как физически^{99, 100}, так и путем образования химических связей¹⁰¹⁻¹⁰³ с полимером и растворенными в нем ингредиентами.

Влияние наполнителей на проницаемость полимеров

Порошкообразные наполнители

Изучению влияния наполнителей на газопроницаемость полимеров посвящено сравнительно ограниченное число исследований. Почти все опубликованные работы

относятся к наполненным резинам, что обусловлено той большой ролью, которую играют наполнители в современной технологии изготовления резиновых изделий.

Уже в первых работах отмечалось, что введение наполнителей способствует снижению проницаемости и, следовательно, наполнение можно рассматривать как один из способов уменьшения проницаемости резин^{104—106}.

Было показано, что газопроницаемость резин зависит от природы наполнителя и его относительного содержания в каучуке^{70, 108}. Растворимость и скорость диффузии газов также уменьшаются с повышением содержания наполнителей в резинах^{106, 109, 110}. Аналогичное уменьшение коэффициентов газопроницаемости и диффузии газов в пленках из различных пластмасс на начальной стадии наполнения наблюдалось Ито^{51, 52} и другими исследователями¹¹¹. Особенно малыми величинами коэффициентов проницаемости и диффузии характеризуются резины, содержащие наполнитель, имеющий пластинчатую форму частиц^{70, 112, 113}.

Тирион, Амеронген и Шоссе¹⁰⁹, исходя из того, что частицы наполнителя препятствуют проходу газов через резину вследствие удлинения пути молекул газа и уменьшения поперечного сечения полимерной части мембраны, вывели формулы для расчета замедления проницаемости, вызываемого частицами кубической и призматической формы.

Для частиц кубической формы коэффициент снижения проницаемости γ выражается зависимостью

$$\gamma = 1 + \frac{V}{1 - V^{2/3}} \quad (8.9)$$

где V — частичный объем наполнителя в общем объеме смеси.

При подстановке вместо V значения V_1 , представляющего отношение объемов наполнителя и каучука

$$V_1 = \frac{V}{1 - V} \quad (8.10)$$

получаем:

$$\gamma = 1 + 1,3V_1 \quad (8.11)$$

Значение¹⁰⁹ γ для мела и окиси цинка при $V = 0,20$ равно 1,2—1,3, а для слюды и алюминиевого порошка достигает 2,5—3,0. Таким образом, ориентация и форма играют при наполнении большую роль, чем расстояние

между частицами. Почти все выполненные до 1960 г. работы по исследованию влияния наполнения на газопроницаемость проводились с резинами на основе натурального каучука, в связи с чем не представлялось возможным учесть специфический характер взаимодействия синтетических каучуков с наполнителями и оценить влияние этого взаимодействия на газопроницаемость.

Газопроницаемость наполненных резин на основе различных синтетических каучуков исследована в работе ¹¹⁴. В качестве газа использовался азот, так как применение нескольких газов нецелесообразно в связи с тем, что наблюдаемые явления мало зависят от природы газа ¹¹⁰. Коэффициенты проницаемости и диффузии определяли по методу Дейнеса — Баррера, коэффициент растворимости вычисляли по полученным значениям P и D . Возможность применения этого метода к гетерогенным многофазным системам типа наполненных резин была показана в работах ^{115, 116}.

Изучение влияния качества введенного в полимер наполнителя позволило установить, что характер изменения газопроницаемости наполненных полимеров описывается общей зависимостью, примером которой может служить азотопроницаемость системы натуральный каучук — канальная газовая сажа (рис. 35).

Аналогичная по форме зависимость газопроницаемости от содержания минерального наполнителя имеет место в случае влагопроницаемости лакокрасочных пленок ^{117, 118} и поливинилхлоридных пленок.

Наибольший эффект снижения проницаемости наблюдается обычно при введении 5—10 объемн. % наполнителя. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя до 20—30 объемн. % абсолютное значение проницаемости продолжает уменьшаться, но со значительно меньшим эффектом по отношению к введенному

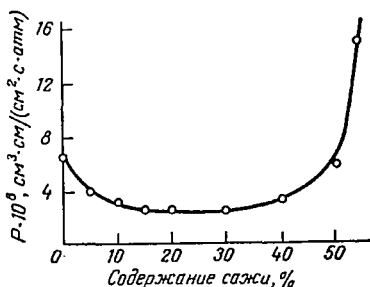


Рис. 35. Азотопроницаемость системы натуральный каучук — канальная газовая сажа при 20 °C¹¹⁴.

наполнителю. Наконец, при высоком содержании наполнителя (40—50 объемн.%), отвечающем появлению разрывов в полимерной фазе, проницаемость резко увеличивается.

Для каждой системы полимер — наполнитель в отношении проницаемости имеются две характерные концентрации наполнителя. Одна из них отвечает минимальной величине проницаемости, другая резкому повышению проницаемости. Концентрацию наполнителя, выше которой наблюдается быстрое повышение прони-

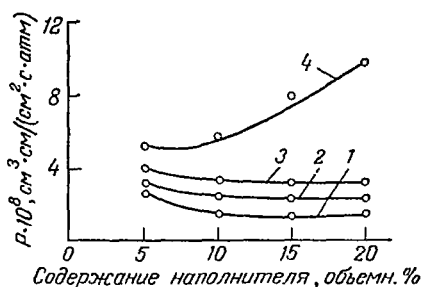


Рис. 36. Азотопроницаемость P резин на основе синтетических каучуков, наполненных канальной газовой сажей при 20°C ¹¹⁴:

1—СКС-30; 2—натуральный каучук; 3—СКБ-55; 4—СКН-26.

цаемости, можно рассматривать как некую критическую объемную концентрацию, при которой начинает нарушаться непрерывность полимерной фазы. Образующиеся пустоты и капилляры в наполненном полимере сливаются в общую систему каналов, обеспечивающую в конечном итоге фазовый перенос газа. Диффузионная проницаемость заменяется молекулярным или вязкостным течением газа.

Значение критической объемной концентрации зависит от степени дисперсности, степени смачивания и равномерности распределения частиц наполнителя в полимере.

Уменьшение газопроницаемости полимеров, наблюдаемое на начальной стадии наполнения, зависит от природы полимера и свойств наполнителя. В отдель-

ных случаях, например для систем бутылкаучук — сажа, с повышением содержания сажи наблюдается увеличение газопроницаемости¹¹⁹.

На рис. 36 приведены результаты определения азотопроницаемости резин на основе синтетических каучуков, наполненных канальной газовой сажой¹¹⁴. Для полярного каучука СКН-26 (сополимер нитрила акриловой кислоты с бутадиеном) после небольшого снижения наблюдается быстрый рост проницаемости, обусловленной плохой смачиваемостью поверхности частиц сажи этим каучуком и в связи с этим переходом к фазовому переносу газа.

В табл. 18 приведены данные определения азотопроницаемости вулканизатов некоторых синтетических каучуков, содержащих различные наполнители. Влияние

Таблица 18. Азотопроницаемость резин, содержащих 20 объемн. % наполнителей¹¹⁴

P в 10^{-8} см³·см/(см²·с · атм) при 20° С

Каучук	Ненаполненная смесь	Наполнитель						
		слюда молотая	алюминиевый порошок	канальная сажа	ламповая сажа	белая сажа	каолин	мел
Натуральный (смокед-шитс)	6,2	1,0	1,3	2,6	3,3	3,0	2,9	3,6
Полибутадиен СКБ-55	5,3	1,6	2,4	2,7	4,0	4,1	3,0	4,0
Бутадиен-стирольный СКС-10	5,0	1,55	2,2	3,7	4,3	4,8	3,0	3,9
Бутадиен-стирольный СКС-30	4,5	0,9	1,2	1,5	3,0	1,9	1,5	2,6
Бутадиен-нитрильный СКН-26	0,80	0,12	0,36	1,00	0,76	0,49	0,23	0,55

количества введенного наполнителя на проницаемость показано на рис. 37 на примере азотопроницаемости вулканизатов каучука СКС-10 (бутадиен-стирольный сополимер, содержащий 10% стирола).

Как видно из данных табл. 18 и рис. 37, наиболее эффективное действие на снижение проницаемости оказывает введение в резины наполнителей, имеющих пластинчатую форму частиц, например молотой слюды или алюминиевого порошка.

Снижению проницаемости способствует то, что пластинчатые частицы алюминиевого порошка или слюды при каландровании, прессовании или наложении клеевых

слоев располагаются, ориентируясь своими плоскостями преимущественно в плоскости резиновой пластины¹⁰⁹. Лакокрасочные покрытия, содержащие алюминиевый порошок, также характеризуются малой проницаемостью¹²⁰. Особенно эффективным оказывается нанесение тонких алюминиевых слоев (0,03—0,2 мкм) на поверхность полимерных пленок, позволяющее снижать газопроницаемость пленок на два-три порядка¹²¹.

Повышение активности наполнителя в большинстве случаев способствует уменьшению газопроницаемости

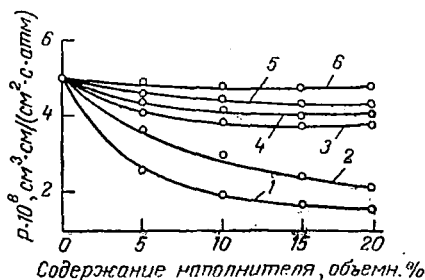


Рис. 37. Зависимость азотопроницаемости P вулканизатов СКС-10 от вида и количества наполнителя при 20 °С¹¹⁴:

1—слюда; 2—алюминиевый порошок; 3—сажа канальная газовая; 4—мел; 5—сажа ламповая; 6—сажа белая.

резин¹²². В результате исследования газопроницаемости наполненных полиорганосилоксановых резин¹²³ было показано, что активные наполнители (белая сажа) более эффективно снижают проницаемость, чем неактивные (диоксид титана), за счет дополнительного структурирования полимера, обусловленного химическим взаимодействием активного наполнителя с полиорганосилоксаном^{124, 125}.

Волокнистые наполнители

К числу полимерных систем, содержащих волокнистые наполнители, относятся многие важные в техническом отношении материалы, как, например, стеклопластики, резиноасбестовые и резинотканевые материалы, слоистые пластики, резинотканевые материалы.

Газопроницаемость резинотканевых изделий определяется не только свойствами резинового слоя, но так-

же плотностью ткани и условиями ее сочетания с резиновым слоем. Это объясняется тем, что часть пленки заполняется волокном, являющимся своеобразным наполнителем и обладающим по сравнению с резиной меньшей проницаемостью. Чем большая часть волокон ткани погружена в резиновый слой, тем меньшую проницаемость при заданной массе имеет прорезиненная материя.

Это положение было подтверждено определением газопроницаемости резинотканевых образцов, изготовленных с использованием различных технологических приемов¹⁴⁰⁻¹⁴². В табл. 19 показано влияние условий формирования резинового покрытия на проницаемость резинотканевых материалов¹⁴⁰. Для опытов были использованы ткани приблизительно одинаковой толщины, изготовленные из разных волокон, и одинаковое количество резины, накладываемое на 1 м² ткани.

Таблица 19. Влияние способа нанесения резинового покрытия на проницаемость резинотканевых материалов при 20 С°

Способ получения материала	Коэффициент проницаемости, 10 ³ ·см ³ ·см/(см ² ·с·атм)								
	полибутадиен			полнхлоропрен			бутилкаучук		
	хлопчатобумажная ткань	капрон	стеклянная ткань	хлопчатобумажная ткань	капрон	стеклянная ткань	хлопчатобумажная ткань	капрон	стеклянная ткань
Каландрование	16,0	21,0	30,0	5,3	5,9	6,4	3,4	4,3	4,0
Шпреди́нгование	6,8	5,9	3,8	2,8	2,3	1,3	1,5	0,9	0,7
Прессование	2,2	2,0	1,7	1,7	1,7	1,1	0,8	0,3	0,2

Как следует из данных, приведенных в табл. 23, газопроницаемость резинотканевого материала в значительной мере определяется условиями его получения. Наибольшей газопроницаемостью характеризуются каландрованные материалы, так как в условиях каландрования ткань лишь незначительно вдавливается в резину. Меньшей проницаемостью характеризуются шпреди́нгованные ткани, так как в этом случае использование

резиновых клеев обеспечивает лучшее заполнение ткани резиной. Наконец, минимальным значением проницаемости обладают прессованные материалы, поскольку при прессовании достигается наиболее полное погружение ткани в резину.

При введении волокнистых наполнителей в полимеры следует учитывать, что при плохой смачиваемости поверхности волокна пленкообразующим полимером она может способствовать переносу газа и паров воды. Принципиально возможность использования таких способов, позволяющих повысить проницаемость сложных полимерных материалов, была показана в работе ¹¹⁴.

Дальнейшее развитие этот вопрос получил в работе Узиной и Басина ¹⁴³, показавших, что кордная нить, замыкающая плоскости образца резины, является своеобразным «фитилем», обеспечивающим появление потока газа вдоль по границе раздела волокно — резина. Повышение адгезии на границе волокно — резина способствует нарушению этого потока и, следовательно, уменьшает общую газопроницаемость резиноволокнистого материала. Действительно, применение специальных клеев и пропиток кордных нитей, повышающих адгезию на границе волокно — резина, позволило значительно уменьшить газопроницаемость резинокордных систем ^{140, 143, 144}.

Аналогичные явления были обнаружены и при исследовании газо- и водопроницаемости стеклопластиков ^{145, 146}. Газопроницаемость эпоксидных стеклопластиков определяется в основном адгезией полимера к стеклянному волокну, которая может изменяться в зависимости от методов пропитки, формования и отверждения стеклопластиков ¹⁴⁷. Газопроницаемость стеклопластиков зависит также от возможности прохождения газа в капиллярных каналах, образующихся в ряде случаев при вытягивании стеклянных волокон.

С увеличением содержания стеклянного волокна плотность упаковки полимеров уменьшается, а удельная внутренняя поверхность и объем пор возрастают ¹⁴⁸.

Сорбция газов наполненными резинами

Процесс поглощения газов резиной, содержащей наполнитель, может существенно отличаться от процесса растворения газа в ненаполненном вулканизате.

Значение коэффициента растворимости в этом случае определяется не только растворимостью газа в полимерной фазе наполненного вулканизата, но и сорбцией газа не смоченной каучуком поверхностью частиц наполнителя, а также количеством газа, механически оклюдированного флоккулами наполнителя. Поэтому для наполненных полимеров целесообразно вместо коэффициента растворимости употреблять термин «коэффициент сорбции», имея в виду общее количество поглощенного газа независимо от механизма его поглощения.

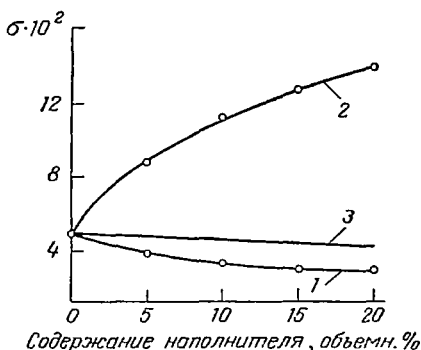


Рис. 38. Зависимость коэффициентов сорбции σ азота вулканизатами на основе каучука СКБ-55р от содержания наполнителя при 20°C¹¹⁴:

1 — канальная газовая сажа; 2 — мел; 3 — нормальная сорбция.

Влияние наполнителя на коэффициент сорбции газа удобно оценивать с помощью коэффициента нормальной сорбции, подразумевая под ним объем (см³) газа (при 0°C и 760 мм рт. ст.), растворенного при давлении 760 мм рт. ст. в полимерной фазе 1 см³ наполненного вулканизата. При этом условно считают, что свойства полимера в наполненном и ненаполненном полимере одинаковы. Таким образом, нормальная сорбция полимера, содержащего 20 объемн. % наполнителя, равна $0,8\sigma$ (где σ — растворимость газа в полимере). Фактически определяемые коэффициенты сорбции могут быть больше или меньше коэффициентов нормальной сорбции. Так, для системы СКБ — газовая сажа характерно более низкое, а для системы СКБ — мел значительно более высокое значение коэффициентов сорбции по сравнению с нормальными (рис. 38).

Влияние наполнителей на диффузию газов в полимерах

Введение наполнителей существенно изменяет общую картину диффузии в полимерах. Микрогетерогенная структура наполненных полимеров способствует появлению различных механизмов диффузии в отдельных участках системы полимер — наполнитель, что позволяет рассматривать полученные экспериментальные значения D лишь как эффективное значение коэффициентов диффузии. Данные о влиянии наполнителей на коэффициенты диффузии азота в некоторых эластомерах приведены в табл. 20. Изменение коэффициентов диффузии

Таблица 20. Коэффициент диффузии азота через эластомеры, содержащие 20 объемн. % наполнителей¹¹⁴

D в $10^{-6} \cdot \text{см}^2/\text{с}$ при 20 °С

Каучук	Незаполненная смесь	Наполнитель						
		слода молотая	алюминиевый порошок	газовая и канальная сажа	ламповая сажа	белая сажа	каолин	мел
Натуральный (смокед-шнтс)	1,07	0,29	0,23	0,65	0,67	0,75	0,65	0,58
Бутадиеновый СКБ-55	1,05	0,16	0,16	0,90	0,56	0,29	0,60	0,28
Бутадиен-сти- рольный СКС-10	1,04	0,37	0,46	0,98	0,93	1,00	0,72	1,08
Бутадиен-стироль- ный СКС-30	0,87	0,18	0,20	0,60	0,50	0,54	0,43	0,46
Бутадиен-нитриль- ный СКС-26	0,21	0,03	0,04	1,3	0,08	0,25	0,06	0,08

азота с увеличением содержания наполнителей в эластомерах на основе натурального каучука показано на рис. 39. Как правило, введение 5—10 объемн. % наполнителей приводит к значительному снижению коэффициентов диффузии, что особенно характерно для наполнителей, имеющих пластинчатую форму частиц (молотая слюда и алюминиевый порошок).

В отдельных случаях наблюдаются перегибы кривых в сторону повышения диффузии и даже быстрое возра-

стание коэффициентов диффузии сразу же после введения наполнителя. К числу последних относится, например, диффузия в системе СКН-26 — канальная сажа, характеризующейся плохой смачиваемостью поверхности частиц сажи полярным каучуком СКН-26 (рис. 40).

Мост¹⁵¹, исследуя диффузию этил-*n*-аминобензоата в полидиметилсилоксановом каучуке, содержащем в качестве наполнителя кремнезем, показал, что кремнезем сильно адсорбирует диффузанта и увеличивает «время

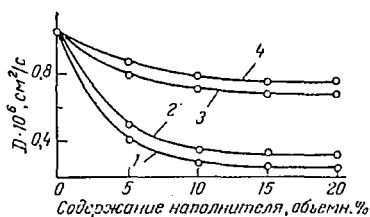


Рис. 39. Зависимость коэффициентов диффузии азота от содержания наполнителей в натуральном каучуке при 20 °С¹¹⁴.

1 — алюминиевый порошок; 2 — слюда молотая; 3 — сажа газовая канальная; 4 — сажа белая.

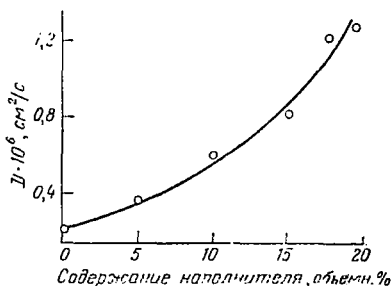


Рис. 40. Зависимость коэффициента диффузии азота D от содержания канальной газовой сажи в бутадиен-акрилонитрильном каучуке СКН-26¹¹⁴.

отставания». Исследование температурной зависимости коэффициентов диффузии позволяет выделить некоторые особенности взаимодействия наполнителей с каучуком. На рис. 41 и 42 представлены результаты определения коэффициентов диффузии и энергий активации диффузии азота через вулканизаты полибутадиена СКБ-55р, содержащие различные количества сажи¹¹⁴. Энергия активации диффузии определялась по данным измерения коэффициентов диффузии в интервале температур 25—60 °С. Возрастание энергии активации диффузии и уменьшение коэффициентов диффузии соответствует порядку расположения сажи по их усиливающему действию на прочность вулканизатов.

Характер температурной зависимости диффузии в сажевых вулканизатах на основе каучука СКБ

свидетельствует о том, что при введении наполнителя величина коэффициента диффузии определяется не

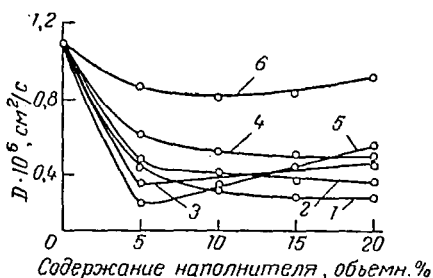


Рис. 41. Зависимость коэффициентов диффузии азота D для системы полибутадиен (СКБ-55р) — сажа от содержания наполнителя ¹¹⁴:

1—форсуночная; 2—печная; 3—ацетиленовая; 4—ламповая; 5—термическая; 6—канальная газовая сажа.

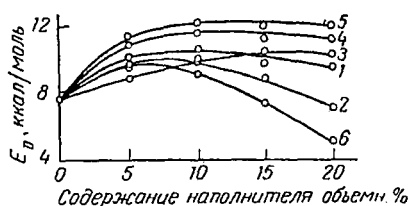


Рис. 42. Зависимость энергии активации диффузии E_D азота для системы полибутадиен (СКБ-55р) — сажа от содержания наполнителя ¹¹⁴:

1—форсуночная; 2—печная; 3—ацетиленовая; 4—ламповая; 5—термическая; 6—газовая канальная сажа.

только механическими ¹¹⁰, но и энергетическими факторами, зависящими от взаимодействия полимера с наполнителем.

Особенности механизма переноса газов в наполненных полимерах

Диффузионная проницаемость полимеров, содержащих порошкообразные минеральные наполнители, так же как и проницаемость исходных ненаполненных полимеров, зависит от сорбции и диффузии газов и паров. Однако коэффициенты сорбции и диффузии в наполненных полимерах характеризуются рядом особенностей, влияю-

щих на механизм переноса. Коэффициенты сорбции газов для наполненных полимеров могут быть больше или меньше коэффициентов нормальной сорбции.

Можно предположить, что избыточное поглощение газа наполненными полимерами обусловлено как адсорбционными процессами на поверхности частиц наполнителя, так и механическим захватом пузырьков газа в виде аэрофлокул¹²⁶, прилипающих к поверхности частиц, аналогично тому, как это имеет место при флотации^{127, 128}. Отдельные участки на поверхности частиц наполнителя, например сажи, неравноценны по своей физической и химической природе, что обуславливает различную сорбционную способность этих участков¹²⁹. Опыты по сорбции бутена на саже позволили установить, что наибольшее выделение тепла происходит при заполнении лишь 40% поверхности сажевых частиц монослоем молекул бутена¹³⁰. Возможность адсорбции газа на участках поверхности частиц наполнителя, не смоченных полимером, подтверждается в некоторых случаях высокой теплотой сорбции газа, зависящей от степени дисперсности наполнителя¹⁴¹, а также наличием адсорбционно-связанного газа на поверхности минеральных частиц до введения их в полимер¹³². В других случаях, например при введении инертных наполнителей — мела или барита, вероятность адсорбции невелика и большие значения коэффициентов сорбции, по-видимому, обусловлены присутствием механически захваченного при изготовлении смеси газа, пузырьки которого сохраняются в резине за счет фиксации ее структуры при вулканизации. Известно, что удаление газов из резиновых смесей в процессе вулканизации или путем предварительного вакуумирования минеральных наполнителей улучшает взаимодействие наполнителя с каучуком и повышает показатели механических свойств резин¹³³.

Амеронген показал^{107, 140}, что сорбция кислорода резиносажевыми смесями возрастает вместе с увеличением исходной удельной поверхности саж. Это свидетельствует о том, что часть поверхности частиц сажи остается не смоченной каучуком и адсорбционная способность этой части будет пропорциональна исходной удельной поверхности сажевых частиц^{130, 131}.

Наблюдаемое для некоторых систем каучук — наполнитель понижение по сравнению с нормальными

значениями коэффициентов сорбции может быть вызвано уменьшением растворимости газа в полимерной части системы за счет возможного уменьшения гибкости цепных молекул полимера в процессе адсорбции молекул полимера наполнителем.

К промежуточному типу могут быть отнесены системы, в которых интенсивность процессов адсорбции молекул полимера и механического захвата газа частицами наполнителя изменяется с ростом количества введенного наполнителя, что приводит к появлению перегибов на сорбционной кривой.

Баррер, Барри и Раман ¹³⁴ изучали влияние кремнезема, вводимого в качестве наполнителя в силиконовый каучук, на коэффициенты сорбции и диффузии бутана и пентана. Были высказаны предположения, что либо кремнезем и каучук как сорбенты действуют независимо друг от друга, либо кремнезем полностью адсорбирует каучук и не является, таким образом, самостоятельным сорбентом. Результаты исследования не соответствовали ни одному из этих предположений, т. е. поведение наполненного каучука было достаточно сложным. Баррер, Барри и Роджерс ¹³⁵ пришли к выводу, что в некоторых случаях резина, содержащая наполнитель — окись цинка, может рассматриваться как трехфазная система, так как в ней имеются пространства, заполненные газом. Следует заметить, что газ, заполняющий отдельные пустоты в наполненном полимере, активно не участвует в процессе переноса, в результате чего коэффициенты диффузии, определенные для стационарного и нестационарного состояния, могут заметно отличаться друг от друга ¹⁴⁹. Кьюминс, Ротеман и Ролле ¹³⁶ исследовали сорбцию водяных паров пленками из сополимера винилацетата с винилхлоридом, содержащими в качестве наполнителя кристаллическую двуокись титана, и установили, что в процессе сорбции активную роль играет поверхность частиц двуокиси титана, на которой происходит поглощение относительно больших количеств воды. В некоторых случаях практически вся поверхность частиц двуокиси титана участвовала в сорбционном процессе, хотя вначале можно было предположить, что эта поверхность была покрыта адсорбированным полимером.

Таким образом, следует считать, что в ряде случаев может происходить вытеснение полимера, адсорбиро-

ванного на поверхности частиц наполнителя, молекулами растворенного в полимере газа или пара.

Значения эффективных коэффициентов диффузии в большинстве случаев уменьшаются с повышением содержания наполнителей в полимерах (до 15—20 объемн. %). Это уменьшение обусловлено в первую очередь удлинением пути молекул газа или пара при диффузии за счет вынужденного огибания частиц наполнителя, что можно рассматривать как условное увеличение толщины испытываемой мембраны. Существенную роль при этом играет форма частиц наполнителя. Применение наполнителей, имеющих пластинчатую форму частиц, особенно при расположении этих частиц преимущественно перпендикулярно потоку газа, позволяет значительно снизить проницаемость полимеров.

В некоторых случаях в полимерах с увеличением содержания наполнителя наблюдается повышение коэффициентов диффузии газа. Это характерно для систем с большой разностью полярностей на границе поверхности каучука и частиц наполнителя, например для резин на основе каучука СКН-26, содержащих газовую канальную сажу.

Наиболее вероятное объяснение этого явления можно дать на основании представлений о наличии в полимерах пространственных структур из частиц газовой сажи, контактирующих друг с другом¹³⁷.

При плохом смачивании каучуком на поверхности частиц сажи образуются области адсорбированного газа, которые при соприкосновении частиц могут способствовать замене процесса диффузии молекул газа в объеме полимера процессом поверхностной диффузии — своеобразным «проскальзыванием» молекул газа вдоль поверхности контактирующих частиц наполнителя, что обеспечивает более высокую скорость проникновения газа через резину. Правильность этого предположения подтверждается также низким значением величины энергии активации диффузии для системы каучук СКН-26 — канальная сажа.

Постепенную замену механизма диффузии в объеме механизмом поверхностной диффузии можно проследить по изменению энергии активации диффузии азота через мембраны из системы полибутадиен — сажа (см. рис. 42) в зависимости от содержания сажи. Вначале, при

введении до 5% сажи, наблюдается повышение энергии активации, что соответствует снижению коэффициентов диффузии для всех исследованных саж. (см. рис. 42). В дальнейшем с увеличением содержания наполнителя возрастает роль поверхностной диффузии, что в случае активных и полуактивных саж приводит к понижению энергии активации диффузии.

Уменьшение коэффициентов диффузии при введении наполнителей в полимеры может быть обусловлено не только чисто геометрическими причинами — огибанием молекулами газа частиц наполнителя, но и факторами, зависящими от взаимодействия полимера с наполнителем. Действительно, сорбция молекул полимера на поверхности частиц активного наполнителя способствует понижению числа возможных конформаций молекул^{138, 82}, что приводит к уменьшению гибкости цепных молекул полимера и соответственно к снижению скорости переноса молекул газа¹⁶⁶.

В этом отношении частицы наполнителя ведут себя в известной мере аналогично узлам сшивки пространственно-структурированного полимера, уменьшая вероятность образования «дырок», через которые осуществляется диффузия в полимерах.

Введение инертных наполнителей также может влиять на свойства полимеров и их диффузионные характеристики. Так, Кьюминс¹³⁹ показал, что введение двуокиси титана в сополимер винилхлорида с винилацетатом или поливинилацетатом¹⁵⁰ приводит к изменению температуры стеклования полимера, обусловленной адсорбцией ацетатных групп сополимера на поверхности частиц наполнителя и разрушением межмолекулярных водородных связей, что соответственно сказывалось на коэффициентах диффузии.

Таким образом, влияние наполнителей на газопроницаемость полимеров имеет сложный характер. Величина проницаемости наполненных полимеров зависит от природы исходного полимера, объемного содержания наполнителя, наличия и интенсивности связей между полимером и наполнителем, полноты смачивания полимером поверхности частиц наполнителя, а также от формы, размеров и расположения частиц наполнителя.

С целью максимального снижения газопроницаемости полимеров следует выбирать наполнитель, хорошо сма-

чивающийся полимером, активно взаимодействующий с ним, имеющий пластинчатую форму частиц, ориентированных преимущественно перпендикулярно направлению потока газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Manegold E., Koll.-Z., 61, № 2, 140 (1932).
2. Manegold E., Koll.-Z., 82, № 1, 25 (1938).
3. Manegold E., Koll.-Z., 83, № 146, 299 (1938).
4. Берлин А. А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров. М., Госхимиздат. 1954. См. с. 7.
5. Cuddiny E. F., Moacanin J., J. Cellul. Plast., 3, № 2, 73 (1967).
6. Hilado C. J., Harding R. H., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 5, 1775 (1963).
7. Mittasch H., Plaste u. Kautschuk, 16, № 8, 589 (1969).
8. Gent A. N., Tompkins D. A., J. Appl. Phys., 40, № 6, 2520 (1969).
9. Глейм В. Г., Вишневецкая А. И., ЖПХ, 41, № 1, 309 (1968).
10. Stewart C. W., J. Polymer Sci., pt. A-2, 8, № 6, 937 (1970).
11. Нагорный В. И., Шеберстов В. И., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 11, 384 (1966).
12. Бабчин А. И., Нагорный В. И., Сергуниң Е. Г., Тихонов В. П., Шеберстов В. И., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 4 (1970).
13. Нагорный В. И., Масловская Р. С., Успенский В. И., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 63 (1970).
14. Нагорный В. И., Кандидатская диссертация, М., ГОСНИИ Хим. Фотопроект, 1970.
15. Skinner S. J., Baxter S., Eagleton S. D., Grey F. J., Mod. Plast., 42, № 5, 173 (1965).
16. Simril V. L., Hershberger A., Mod. Plast., 27, № 11, 95 (1950).
17. Niebergall H., Kunststoffe, 58, № 3, 242 (1968).
18. Kunz W. B., Cornwell R. T., Tappi, 45, № 7, 583 (1962).
19. Archer W. L., Mason S. G., Canad. J. Chem., 37, № 10, 1655 (1959).
20. Newns A. C., J. Polymer Sci., 41, № 138, 425 (1959).
21. Kawasaki K., Sekita Y., J. Polymer Sci., A2, № 5, 2437 (1964).
22. Kawasaki K., Sekita Y., J. Appl. Phys. (Japan), 26, № 12, 678 (1957).
23. Ito Y., Chem. High Polymer, 18, № 191, 158 (1961).
24. Trillat J., Marticon M., J. Chem. Phys., 32, 101 (1935).
25. Meyer J. A., Rogers C., Stannett V., Szwarc M., Tappi, 40, 142 (1957).
26. Müller F. H., Hellmuth E., Koll.-Z., 177, № 1, 1 (1961).
27. White M. L., J. Phys. Chem., 64, № 10, 1563 (1960).

28. White M. L., Dorigon G. H., J. Polymer Sci., 55, № 162, 731 (1961).
29. Пакшвер А. Б., Быкова И. В., Коллоид. ж., 16, № 5, 381 (1954).
30. Long F. A., Thompson L., J. Polymer Sci., 14, № 76, 321 (1954).
31. Pilar F. L., J. Polymer Sci., 45, № 145, 205 (1960).
32. Robeson L. M., Smith T. G., J. Polymer Sci., 12, № 9, 2083 (1968).
33. Тегер А. А. Физико-химия полимеров. М., «Химия», 1968. См. с. 435; Успехи химии, 18, № 5, 557 (1949).
34. Jenkel E., Kunststoffe, 42, 11 (1952).
35. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Роговина Л. З., Коллоид. ж., 19, 142 (1957).
36. Соколов С. И., Фельдман Р. И. В кн. «Доклады VI конференции ВМС. Исследование в области высокомолекулярных соединений». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949. См. с. 329.
37. Козлов П. В., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, № 6, 660 (1964).
38. Разинская И. Н., Козлов П. В., Штаркман Б. П., Игнатьева Л. П., Высокомол. соед., 5, № 2, 1850 (1963).
39. Каргин В. А., Козлов П. В., Асимова Р. М., Ананьева Л. И., ДАН СССР, 135, № 2, 357 (1950).
40. Breitman L., J. Appl. Phys., 26, № 9, 1092 (1955).
41. Журков С. Н., Лерман Р. И., ДАН СССР, 47, 109 (1945).
42. Журков С. Н. В кн. «Труды I и II конференций по ВМС». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945. См. с. 66; ДАН СССР, 47, 493 (1945).
43. Каргин В. А., Малинский Ю. М., ДАН СССР, 73, № 9, 67 (1950).
44. Kirkpatrick A., J. Appl. Phys., 11, 255 (1940).
45. Рейтлингер С. А., Успехи химии, 20, № 2, 213 (1951).
46. Рейтлингер С. А., Панюнина Л. А. ЖГПХ, 12, № 6, 886 (1939).
47. Brubaker D. W., Kammermeyer K., Ind. Eng. Chem., 45, № 5, 1148 (1953).
48. Kumins C. A., Rolle C. J., Roteman J., J. Phys. Chem., 61, № 10, 1290 (1957).
49. Meyers A. W., Tammela W., Stannett V., Szwarc M., Mod. Plast., 37, № 10, 1563 (1960).
50. Doty P. J. Chem. Phys., 14, № 4, 244 (1946).
51. Ito Y., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 64, № 2, 349 (1961).
52. Ito Y., Chem. High Polymers, 18, № 193, 285 (1961).
53. Takeda B., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 61, 257 (1958).
54. Kondo T., Inamura K., J. Japan Soc. Coll. Mater., 36, № 9, 435 (1963).
55. Кпарре W., Zeit. angew. Phys., 6, № 3, 97 (1954).
56. Соколов С. И., Рейтлингер С. А., Фельдман Р. И., Коллоид. ж., 19, № 5, 624 (1957).
57. Каргин В. А., Соголова Т. И., Ж. физ. хим., 23, 530 (1949).

58. Воскресенский В. А., Шакирзянова С. С., ЖПХ, 35, № 5, 1145 (1962).
59. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л., Коллоид. ж., 19, 131 (1957).
60. Козлов П. В., Брагинский Г. И. Химия и технология полимерных пленок. М., «Искусство», 1965. 623 с.
61. Алексеенко В. И., Пласт. массы, № 1, 26 (1960).
62. Слонимский Г. Л., Комская Н. Ф., Ж. физ. хим., 30, № 7, 1529; 30, № 8, 1746 (1956).
63. Слонимский Г. Л., Струминский Г. В., Ж. физ. хим., 30, 1911; 30, 2144 (1956).
64. Воюцкий С. С., Зайончковский А. Д., Каргин В. А., Резникова Р. А., ДАН СССР, 94, № 6, 1093 (1954).
65. Кулезнев В. Н., Андреев В. М., Высокомол. соед., 4, 1851 (1962).
66. Резникова Р. А., Зайончковский А. Д., Воюцкий С. С., Коллоид. ж., 15, № 2, 108 (1953).
67. Алексеенко В. И., Мишустин И. П., Воюцкий С. С., Коллоид. ж., 17, 3 (1955); ДАН СССР, 95, 93 (1954).
68. Рылов Е. Е., Карпов В. Л., Ж. физ. хим., 27, № 4, 579 (1953).
69. Раевский В. Г., Гуль В. Е., Замыслов В. Б., Воюцкий С. С., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, № 2, 236 (1964).
70. Amerongen G., Rev. Gen. du Caout., 21, № 3, 50 (1944); R. Ch. T., 20, № 2, 479 (1947).
71. Barbier J., Rev. Gen. du Caout., 31, № 5, 393 (1954); R. Ch. T., 28, № 3, 814 (1955).
72. Лельчук Ш. А., Седлис В. И., ЖПХ, 31, 790 (1958).
73. Ito Y., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 63, № 11, 2016 (1960).
74. Поляк М. А., Эпштейн В. Г., Лазарева Л. А., Ученые записки Ярославского технологического института, № 1, 155 (1962).
75. Гуль В. Е., Беляцкая О. Н. Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов. М., «Пищевая промышленность», 1968. См. с. 163.
76. Hensen F., Kunststoffe, 59, № 4, 194 (1959).
77. Schrenk W. Y., Alfrey T., J. Polymer Eng. Sci., 9, № 6, 393 (1969).
78. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M., Ind. Eng. Chem., 49, № 11, 1933 (1957).
79. Barrie J. A., Levine J. D., Michaels A. S., Wong P., Trans. Faraday Soc., 59, № 4, 869 (1963).
80. Свеженцева Т. Н., Капанин В. В., Рейтлингер С. А. Труды ВЗИТ. Вып. 5. М., изд. ВЗИТ, 1973. См. с. 61.
81. Барг Э. И. Технология синтетических пластических масс. Л., Госхимиздат, 1954. См. с. 126.
82. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев. «Наукова думка», 1967. 222 с.
83. Ребиндер П. А., Маргаритов В. Б., Ж. резин. пром., № 12, 991 (1935).
84. Ребиндер П. А., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, № 2, 162 (1963).

85. Лежнев Н. Н., Ямпольский Б. Я., Лялина Н. М., Древинг В. П., Коготкова Л. И., ДАН СССР, 160, № 4, 861 (1955).
86. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М., «Химия», 1968. См. с. 188.
87. Ребиндер П. А., Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 639 (1936).
88. Ребиндер П. А., Арон Я. Б., ДАН СССР, 52, 235 (1946).
89. Александров А. П., Лазуркин Ю. С., ДАН СССР, 45, 291 (1944).
90. Cohen L. H., India Rubb. World, 47, № 3, 343 (1947).
91. Ecker R., Kautschuk u. Gummi, № 5, 196 (1954); R. Ch. T., 27, № 4, 899 (1954).
92. Brennan J. J., Jermyn T. E., Boonstra B. B., J. Appl. Polymer Sci., 8, № 6, 2687 (1964).
93. Williams J., India Rubb. World, 126, № 3, 359 (1952); R. Ch. T., 26, № 1, 156 (1953).
94. Маргаритов В. Б. Физико-химия каучука и резины. М.—Л., Госхимиздат, 1941. См. с. 305.
95. Rayn A. R., Watson W. F., Rubb. Chem. Techn., 46, № 1, 147 (1963).
96. Догадкин Б. А., Печковская К. А., Куприянова В. В. в кн. «Труды НИИШП. Исследования по физике и химии каучука». М.—Л., Госхимиздат, 1950. См. с. 103, 120.
97. Догадкин Б. А., Печковская К. А., Дашевская М., Коллоид. ж., 10, 5 (1948).
98. Догадкин Б. А., Печковская К. А., Черникина Л., Коллоид. ж., 8, № 1—2, 31 (1946).
99. Houwink R., J. Polymer Sci., 4, № 6, 763 (1949).
100. Andrews E. H., Rubb. Chem. Techn., 36, № 2, 325 (1963).
101. Landler J., Rev. Gen. du Caout., 30, № 9, 647 (1953).
102. Studebaker M. L., Rubb. Chem. Techn., 30, № 5, 1400 (1957).
103. Лежнев Н. Н., Кузьминский А. С., ДАН СССР, 110, № 1, 108 (1956).
104. Dawey W. C., Ohyo T., Trans. Inst. Rubb. Ind., 5, 27 (1929).
105. Morris V. N., Ind. Eng. Chem., 23, 837 (1931).
106. Carpenter A., Twiss D., Ind. Eng. Chem., 12, № 2, 99 (1940); R. Ch. T., 13, 326 (1940).
107. Amerongen G., Ind. Eng. Chem., 45, № 2, 377 (1953).
108. Бартенев Г. М., Перегудова Л. Е., Труды НИИРП. Сб. 2. М., Госхимиздат, 1955. См. с. 56.
109. Thirion P., Amerongen G., Chasset R., Rev. Gen. du Caout., 28, 684 (1951).
110. Amerongen G., Kautschuk u. Gummi, 7, 132 (1954).
111. Коваленко Г. Ф., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Греков А. П., Медведева В. В., Высокомол. соед., А13, № 12, 2637 (1971).
112. Пат. США 1749474, 4/III (1930).
113. Фр. пат. 1018818, 13/I (1953).
114. Мелихова Н. А., Рейтлингер С. А., Кузина Е. Н., Каучук и резина, № 6, 36 (1959).
115. Amerongen C., Rubb. Chem. Techn., 37, № 5, 1065 (1964).
116. Bagger R. M., J. Phys. Chem., 57, № 35 (1953).
117. Asbeck W., Loo M., Ind. Eng. Chem., 41, 1470 (1949).

118. Eckhaus S., Wolock J., Harris B. L., Ind. Eng. Chem., 45, № 2, 426 (1953).
119. Иванов Б. А., Жовнер Н. А., Дедушкина Т. М., Романова А. Г., Мосова А. Е., Производство шин, резнотехнических и асбестотехнических изделий, № 9, 49 (1972).
120. Wray R. J., Van Vorst A. R., Ind. Eng. Chem., 45, 842 (1953).
121. Гудимов М. М., Жердев Ю. В., Корюкин А. В., Козлов А. В., Физико-химическая механика материалов, 7, № 2, 59 (1971).
122. Hüber J. M., Rev. Gen. du Caout., 32, № 11, 989 (1955).
123. Рейтлингер С. А., Масленникова А. А., Ярхо И. С., Ж. техн. физ., 26, № 11, 2558 (1956).
124. Spenser K., Davis W., Kilbourne F., Montlamoso J., Ind. Eng. Chem., 45, 1297 (1953).
125. Warrik E. L., Lonterbur P. C., Ind. Eng. Chem., 47, № 3, 486 (1955).
126. Славин Г. П., Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 138 (1956).
127. Веселовский В. С., Перцев В. Н., Ж. физ. хим., 8, 2 (1936).
128. Плаксин И. Н., Чаплыгина Е. М., ДАН СССР, 82, 3 (1952).
129. Воюцкий С. С., Рубина С. И., Успехи химии, 21, № 1, 84 (1947).
130. Andrews E. H., Rubb. Chem. Techn., 36, № 2, 325 (1963).
131. Amerongen G., Trans. IRJ, 31, № 2, 70 (1955).
132. Красновский А. А., Гуревич Т. Н., Коллоид. ж., 11, № 3, 172 (1949).
133. Stalinsky E., Rev. Gen. du Caout., 32, 748 (1955).
134. Barrer R. M., Barrie J. A., Raman N. K., Polymer, 3, 605 (1962).
135. Barrer R. M., Barrie J. A., Rogers M. G., J. Polymer Sci., A1, № 8, 2565 (1963).
136. Kumins C. A., Roteman J., Rolle C., J. Polymer Sci., A1, № 1, 541 (1963).
137. Догадкин Б. А., Печковская К. А., Дашевская М., Коллоид. ж., 10, 5 (1948).
138. Kwei T. K., Kumins C. A., J. Appl. Polymer Sci., 8, № 3, 1483 (1964).
139. Kumins C. A., Roteman J., J. Polymer Sci., A1, № 1, 527 (1963).
140. Майзельс М. Г., Раевский В. Г., Гридунов И. Т., Известия высших учебных заведений. Хим. и хим. техн., 3, № 1, 18 (1960).
141. Раевский В. Г., Воюцкий С. С., Штейнберг З. Д., Известия высших учебных заведений. Хим. и хим. техн., 4, № 6, 1022 (1961).
142. Гуль В. Е., Файнберг Р. Я., Майзельс М. Г., Раевский В. Г., Известия высших учебных заведений. Хим. и хим. техн., 1, № 5, 114 (1958).
143. Узина Р. В., Басин В. Е., Каучук и резина, № 11, 18 (1958).
144. Левин С. А., Цукерберг С. М., Каучук и резина, № 11, 9 (1957).
145. Zvonarg V., Plaste u. Kautschuk, 12, № 6, 340 (1965).

146. Романенков И. Г., Мачаварриани З. П., Пласт. массы, № 6, 44 (1965).
147. Hadden R. J., Kirk A., Vacuum, 11, № 3, 147 (1961).
148. Сергеев Л. М., Липатов Ю. С., Коллоид. ж., 27, № 3, 435 (1965).
149. Barrer R. M., Chio H. T., J. Polymer Sci., C, № 10, 111 (1965).
150. Kwei T. K., Arnheim W. M., J. Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 6, № 1, 454 (1965).
151. Most C. F., J. Appl. Polymer Sci., 14, № 4, 1019 (1970).
152. Jyenar Y., J. Polymer Sci., B3, № 8, 663 (1965).
153. Rogers C. E., J. Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 6, № 1, 419 (1965).
154. Holliday L., Chem. Ind., 794 (1963).
155. Barrer R. M., In «Diffusion in polymers». Ed. J. Crank, G. S. Park, L. — N. Y., 1968. S. p. 165.
156. Doherty D. J., Hurd R., Lester G. R., Chem. Ind., 1340 (1962).
157. Barrer R. M., Petropoulos J. Br., J. Appl. Phys., 12, 631 (1961).
158. Frisch H. L., J. Phys. Chem., 63, 1249 (1959).
159. Ash R., Barrer R. M., Palmer D. G., J. Appl. Phys., 16, 873 (1965).
160. Пат. США 3442686, 6/V (1969).
161. Иорданский А. Л., Монсеев Ю. В., Маркин В. С., Зайков Г. Е., Высокомол. соед., 14, № 4, 801 (1972).
162. Barrie J. A., Machin D., J. Macromol. Sci., B3, № 4, 645, 673 (1969).
163. Orofino T. A., Hopfenberg H. B., Stannett V., J. Macromol. Sci., B3, № 4, 777 (1970).
164. Barrie J. A., Machin D., Trans. Faraday Soc., 67, № 1, 244 (1971).
165. Williams J. L., Hopfenberg H. B., Stannett V., J. Macromol. Sci., B3, № 4, 711 (1970).
166. Метра А. Я., Кандидатская диссертация, Рижский политехнический институт, 1973.

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПОЛИМЕРАХ

Перенос электролитов в полимерах имеет ряд особенностей, отличающих его от переноса других низкомолекулярных веществ. Эти особенности связаны с присутствием третьего компонента — воды, так как диффузия электролитов в полимеры, как правило, происходит из водных растворов и сопровождается диффузией воды в полимеры. Можно полагать, что в тех случаях, когда вода или иное вещество, сильно взаимодействующее с электролитом, в полимере отсутствует, механизм переноса электролитов не будет отличаться от механизма переноса других низкомолекулярных веществ.

Способность электролитов к сильному взаимодействию с водой может проявиться иногда в образовании в полимере ассоциатов из молекул воды и электролита, а иногда при больших концентрациях воды в полимере в электролитической диссоциации электролита. Эти явления сказываются на процессах диффузии, и именно с ними связано своеобразие переноса электролитов в полимерах.

Методы исследования диффузии электролитов в полимерах в основном не отличаются от методов, используемых для исследования переноса других низкомолекулярных веществ. Однако в связи со специфическими явлениями, обусловленными присутствием воды, на них накладывается ряд ограничений. Поэтому в данном разделе вначале рассмотрены применяемые в настоящее время методы исследования переноса электролитов в полимерах.

Методы исследования переноса электролитов в полимерах

Обычно проницаемость пленок определяют путем измерения тем или иным способом количества вещества,

продиффундировавшего из водного раствора электролита через пленку в объем, заполненный поглотителем. В тех случаях, когда поглотитель не диффундирует в полимер¹ и таким образом возможность взаимодействия в полимере электролита с поглотителем исключена, этот способ не вызывает возражений. Чаще всего в качестве поглотителя используют воду и количество проникшего электролита определяют путем химического анализа получающегося разбавленного раствора²⁻⁶, измерений его pH ^{7,9}, радиоактивности¹⁰⁻¹³ или электропроводности^{14-20, 110}. Встречная диффузия воды и электролита приводит к их взаимодействию в полимере, которое может изменять проницаемость^{21, 22} и даже сопровождаться выделением новой фазы внутри полимера²³. Вероятно, изменением проницаемости при встречной диффузии воды можно пренебречь только при изучении диффузии электролитов в полимеры из разбавленных водных растворов. При определении потока через высокопроницаемые мембраны необходимо энергичное перемещение жидкостей по обе стороны пленки для снижения своеобразной концентрационной поляризации в пристенных слоях. Это связано с тем, что для высокопроницаемых мембран сопротивление диффузии в жидкости становится сопоставимым с сопротивлением диффузии в полимерной пленке¹⁸. При исследовании проницаемости пленок для летучих электролитов можно использовать в качестве поглотителя воду, если принять меры, предотвращающие ее диффузию к испытуемой пленке²⁴. Наиболее универсальный и корректный метод прямого определения проницаемости заключается в разделении мембраной растворов одного и того же вещества равных концентраций, один из которых содержит радиоактивную добавку. О проницаемости судят по нарастанию активности во втором растворе²⁵.

Распространенным методом определения коэффициента диффузии является вычисление его из данных о кинетике сорбции (изменение массы образца во времени). Такой расчет правомерен при исследовании диффузии в полимер из однокомпонентных фаз или из концентрированных растворов, например из 98%-ной азотной кислоты²⁶. Однако при сорбции из более разбавленных растворов одновременно и независимо протекают сорбция и воды, и электролита, поэтому, ограничиваясь

только данными об изменении массы образцов во времени²⁷⁻³², нельзя оценить раздельно ход диффузии каждого компонента. Использование в этом случае обычных расчетных уравнений позволяет определить число, относительно которого можно лишь утверждать, что оно меньше коэффициента диффузии более подвижного компонента и больше коэффициента диффузии менее подвижного компонента. По данным об изменении массы нельзя также судить о том, какая часть этих изменений связана с сорбцией электролита, а какая — с сорбцией воды. Указанные соображения находят косвенное подтверждение³³: при определении увеличения массы образцов поливинилхлорида в растворах азотной кислоты установлено, что начальный период сорбции может быть описан уравнением $M = \alpha \sqrt{t}$ (где M — увеличение массы образца за время t , α — коэффициент, не зависящий от времени, но зависящий от концентрации кислоты, температуры и природы образца). Зависимость α от концентрации кислоты выражается кривой с минимумом. Это, по-видимому, связано с тем, что при изменении концентрации раствора кислоты меняется и соотношение между количествами сорбированных полимером собственно кислоты и воды.

Часто изменение массы образцов связано только с сорбцией воды и однозначно определяется давлением паров воды над раствором электролита независимо от его природы³⁴.

При исследовании диффузии в полимер электролита из весьма разбавленного раствора за ходом сорбции удобно следить по изменению концентрации электролита в этом растворе³⁵.

Коэффициент диффузии электролита в полимере можно достаточно просто определить из данных по кинетике его десорбции из предварительно насыщенного образца. За ходом этого процесса наблюдают по изменению электропроводности раствора, в который переходит электролит¹⁹. Однако при использовании этой методики также встречаются затруднения, связанные со встречной диффузией воды. Например, при погружении полиэтилена, предварительно выдержанного в концентрированной соляной кислоте, в воду последняя блокирует в полимере хлористый водород и десорбция при невысоких температурах практически не происходит³⁶.

Весьма перспективно определение диффузионных характеристик на основании данных о кинетике сорбции электролитов, содержащих радиоактивные добавки³⁷⁻³⁹.

Большое распространение получил метод определения коэффициентов диффузии электролитов по скорости продвижения фронта постоянной концентрации. Метод основан на определении расстояния в толще материала от поверхности пластины до границы, на которой за определенное время экспозиции еще обнаруживается минимальная концентрация пенетранта. «Глубину проникновения» определяют с помощью различных индикаторов^{21, 26, 40-49}, оптически (в поляризованном свете)⁵⁰, автордиографически^{21, 51, 52}. Следует подчеркнуть, что широко используемый термин «глубина проникновения» отнюдь не означает действительную глубину, до которой произошло распространение пенетранта. Речь может идти только о «глубине проникновения» конкретной индикаторной концентрации, зависящей от метода индикации.

В общем случае коэффициент диффузии вычисляют по уравнению:

$$c_{(x, t)} = c_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2} \sqrt{\frac{1}{Dt}}} e^{-y^2} dy \right) \quad (9.1)$$

где x — расстояние от поверхности пластины; t — время; D — коэффициент диффузии; c — концентрация, причем $c = c_0$ при $x = 0$ для всех t ; $c = 0$ при $x > 0$ и $t = 0$; $c = c(x, t)$ при $x > 0$ и $t > 0$

$y = (x - x')/2\sqrt{Dt}$; $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2} \sqrt{\frac{1}{Dt}}} e^{-y^2} dy$ — интеграл Гаусса, значения которого табулированы в виде функции от $x/2\sqrt{Dt}$.

Для вычисления D необходимо знать $c_{(x, t)}$ и c_0 или хотя бы их отношение. Ввиду того что определение концентрации электролита в полимере достаточно сложно, часто ограничиваются установлением «глубины проникновения» или упрощают выражение (9.1), используя вместо него уравнение

$$D = \frac{x^2}{\pi t} \quad (9.2)$$

применение которого не требует знания концентраций электролита в полимере⁵³⁻⁵⁵. С помощью уравнения (9.2) можно оценить порядок величины коэффициента диффузии, однако для более точных исследований оно не пригодно. Действительно, вследствие того что величина x («глубина проникновения») зависит от применяемого индикатора⁵⁶, при использовании уравнения (9.2) коэффициент диффузии становится величиной, зависящей от метода индикации, что недопустимо. Во многих работах отмечается зависимость «глубины проникновения» от концентрации электролита во внешнем растворе. Существование такой зависимости с необходимостью следует из уравнения (9.1) даже при коэффициенте диффузии, не зависящем от концентрации электролита в полимере или во внешнем растворе. Применение уравнения (9.2) для определения D вследствие зависимости D от концентрации электролита приводит к констатации обязательной зависимости D от концентрации электролита во внешнем растворе, что неверно.

Оригинальный метод определения коэффициента диффузии по скорости продвижения фронта постоянной концентрации использован в работах^{57, 58}. Эксперимент проводили в условиях диффузии вещества в тело конечных размеров, а не в полубесконечное тело, как обычно. При условии $0,4 < x/l < 0,9$ (где l — половина толщины образца) для определения D применимо уравнение:

$$\ln \left[\cos \frac{\pi (l - x)}{2l} \right] = \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{l^2} - \ln \frac{\pi}{4} \left(\frac{1 - c_x}{c_0} \right) \quad (9.3)$$

Коэффициент D можно найти по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln \{ \cos [\pi (l - x) / 2l] \} - t$. Таким образом, при использовании данного метода расчета D знание концентраций электролита в полимере не требуется.

Определение коэффициента диффузии H_2SO_4 по методу Матано с автордиографической регистрацией концентрационных профилей описано в работе⁵⁹.

В последние годы появились методы определения концентрации пенетрантов в микрообъемах полимеров — рентгеновский эмиссионный спектральный анализ⁶⁰ и электронный микрозонд⁶¹. Можно полагать, что использование этих методов приведет к широкому применению методик определения диффузионных характеристик на

основании данных о распределении пенетранта в полимере и позволит более детально изучить механизм переноса электролитов в полимерах.

Специфическими методами оценки диффузии электролитов является группа методов, базирующихся на измерении электрического сопротивления полимера, контактирующего с раствором электролита. Все они основаны на предположении о том, что электролиты диффундируют в полимерах в виде ионов. Следовательно, если в переносе электролитов участвуют нейтральные частицы, то указанным способом их перенос нельзя обнаружить. Однако и в тех случаях, когда в переносе вещества участвуют только ионы, вычисление таких характеристик, как проницаемость и коэффициент диффузии, по данным об электропроводности до сих пор затруднительно. Ниже приведены примеры, иллюстрирующие это положение.

Электропроводность тела зависит от числа и подвижности носителей зарядов ⁶²:

$$\gamma_{\text{ист}} = \sum_i n_i q_i x_i \quad (9.4)$$

где $\gamma_{\text{ист}}$ — истинная электропроводность тела; n_i — число частиц i -того вида с зарядом q и подвижностью x в 1 см^3 .

Проницаемость тоже зависит от количества и подвижности диффундирующих частиц. Вследствие этого между количеством вещества, проникшего через мембрану за единицу времени, и его электропроводностью существует линейная связь ². Однако она не однозначна и параметры этой связи в настоящее время не могут быть определены без дополнительного измерения потоков. Поэтому измерение электропроводности мембраны не дает количественной характеристики ее проницаемости.

Существует несколько методов определения коэффициента диффузии с помощью измерений во времени электрического сопротивления полимерной мембраны, погруженной в раствор электролита. Согласно одному из них ^{63, 64}, эксперимент заключается в определении времени начала прохождения тока через мембрану, исходное электрическое сопротивление которой велико. Коэффициент диффузии вычисляют по уравнению

$$D = \frac{l^2}{at} \quad (9.5)$$

где $a = 2 - 2,5$.

Этому методу присущи те же недостатки, что и методу расчета коэффициента диффузии с помощью определения «глубины проникновения» по уравнению (9.2). По существу расчетные уравнения аналогичны, а коэффициент диффузии зависит от чувствительности применяемого гальванометра. Правда, в последнем случае зависимость менее резко выражена: определяемое в эксперименте время входит в уравнение (9.5) в первой степени, а расстояние входит в уравнение (9.2) в квадрате. Коэффициенты диффузии, найденные указанным методом, не сравнивали с коэффициентами диффузии, полученными иными путями.

Попытки вычислить коэффициент диффузии с помощью уравнений, описывающих изменение электропроводности мембраны по мере диффузии в нее электролита, представляются наиболее обоснованными⁶⁵⁻⁶⁷. Однако при выводе уравнений принята линейная зависимость между удельным электрическим сопротивлением полимера и концентрацией в нем электролита, хотя в работе⁶⁸ и в других работах показано, что эта зависимость более сложная. Коэффициенты диффузии азотной кислоты в полиэтилене НП, определенные указанным методом, оказались почти на три порядка ниже, чем найденные по данным о кинетике сорбции²⁶: $(3-9) \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ вместо $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

В работе⁶⁹ расчет коэффициента диффузии основан на неверной предпосылке о пропорциональности между силой тока, протекающего через образец, и «средней концентрацией» электролита в полимере. При этом игнорируется влияние распределения электролита в полимере на его электрическое сопротивление, что является важным фактором, так как полимер можно представить как электрическую цепь из слоев-проводников, соединенных последовательно, и общее сопротивление в основном определяется сопротивлением слоев, в которых еще мало электролита.

Механизм переноса электролитов в полимерах

Содержание воды в полимере в значительной степени предопределяет механизм переноса в нем электролита. Поэтому целесообразно условно разделить полимеры на

три группы: гидрофобные, слабо набухающие в воде и гидрофильные. Это деление, основанное на способности к водопоглощению, определяет возможности реализации того или иного механизма. Так, в гидрофобных полимерах, по-видимому, невозможны процессы, протекающие лишь в присутствии значительных количеств воды, однако можно ожидать, что в гидрофильных полимерах в условиях низкой влажности механизм переноса будет, вероятно, таким же, как в гидрофобных полимерах. Теория процессов переноса электролитов в полимерах до сих пор не разработана. Поэтому в настоящее время трудно дать количественную оценку водопоглощению, в процессе которого один механизм переноса сменяется другим. Можно лишь полагать, что при концентрациях воды в полимере менее 0,5% выполняются закономерности, найденные для переноса электролитов в гидрофобных полимерах. При концентрациях воды в полимерах более 10% диффузия протекает по механизму переноса в гидрофильных полимерах. По-видимому, и в дальнейшем нельзя будет указать граничные концентрации воды, общие для всех полимеров, при которых происходит смена механизма, поскольку важное значение, помимо общей концентрации воды, имеет характер ее распределения в полимере. Эта характеристика связана с соотношением энергий взаимодействия между молекулами воды, молекулами полимера и между молекулами полимера и воды, т. е. определяется природой полимера.

Перенос электролитов через пленки гидрофобных полимеров

Гидрофобные полимеры обладают комплексом свойств, обусловленных весьма малым количеством полярных групп, способных взаимодействовать с водой и электролитами. К числу этих свойств относятся малая сорбция воды и электролитов, высокое электрическое сопротивление и низкая диэлектрическая проницаемость. При увлажнении электрические характеристики гидрофобных полимеров практически не изменяются^{70, 71}. Этот комплекс свойств приводит к тому, что перенос электролитов через пленки гидрофобных полимеров подобен переносу газов. При сопоставлении величин проницаемости

ряда гидрофобных пленок для электролитов, диффундирующих из водных растворов и из сухой газовой фазы, было установлено, что они количественно одинаковы при равенстве упругости пара над раствором и парциального давления пара в газовой фазе. Эти факты позволили сделать вывод, что летучие электролиты переносятся через гидрофобные пленки в виде недиссоциированных молекул, лишенных гидратных оболочек^{23, 72}. О весьма низкой концентрации ионов в гидрофобных полимерах, контактирующих с растворами электролитов, свидетельствуют также высокие электрические сопротивления этих пленок^{36, 73}.

Характерной особенностью гидрофобных полимеров является различие в проницаемости по отношению к летучим и нелетучим электролитам^{23, 36, 74}. Проницаемость для нелетучих электролитов по крайней мере на три порядка ниже проницаемости для летучих электролитов. Низкая проникающая способность нелетучих электролитов объясняется малой сорбцией их неполярными полимерами. Это явление аналогично малой растворимости электролитов в неполярных жидкостях. Согласно приближенным термодинамическим оценкам, константа распределения азотной кислоты между бесконечно разбавленным водным раствором и полиэтиленом НП более чем на четыре порядка превышает константу распределения для серной кислоты. Добавка полярных растворителей в водные растворы нелетучих электролитов резко повышает проницаемость гидрофобных полимеров, однако количественно это явление не изучено. При использовании весьма чувствительной методики⁷⁵, позволявшей определять проницаемость порядка 10^{-12} г/(см·ч·мм рт. ст.), проникновение через пленку полиэтилентерефталата не было обнаружено (так же, как и проникновение иона натрия через пленку полиэтилена). В то же время проницаемость этой пленки по хлор-иону составила $2,1 \cdot 10^{-11}$ г/(см·ч·мм рт. ст.). Авторы объясняют такую избирательность наличием зарядов на стенках микроскопических пор, препятствующих движению катионов. В ряде работ проницаемости гидрофобных пленок нелетучими электролитами не обнаружено^{14, 15, 76-78}. Закономерности переноса этих электролитов (температурные и концентрационные зависимости проницаемости) пока не установлены.

Перенос летучих электролитов через пленки гидрофобных полимеров протекает по механизму «диффузионной» проницаемости и в условиях стационарного процесса подчиняется общим закономерностям переноса газов. Проницаемость P таких пленок может быть описана уравнением, одинаково справедливым для диффузии электролита из сухого газа или из водного раствора^{23, 72}:

$$P = P_* h \quad (9.6)$$

где P_* — константа проницаемостей, не зависящая от концентрации электролита во внешней среде, но зависящая от температуры, г/(см·ч·мм рт. ст.); h — давление паров электролита во внешней среде, мм рт. ст.

При концентрациях электролита в полимере, не вызывающих пластификации, когда коэффициент диффузии не зависит от концентрации пенетранта, по уравнению (9.6) можно вычислять проницаемость для электролитов, находящихся в растворах различной концентрации, на основании данных о константе проницаемости и давлений пара над раствором. Проницаемость гидрофобных пленок по отношению к парам воды, диффундирующим из водных растворов кислот, не зависит от природы кислоты и определяется парциальным давлением паров воды над раствором и коэффициентом водопроницаемости пленок³⁶. В табл. 21 приведены константы проницае-

Таблица 21. Коэффициенты проницаемости полимерных пленок для H_2O , HCl и HNO_3 при 50 °C

Материал пленок	Коэффициент проницаемости $P_* \cdot 10^{10}$, г/(см·ч·мм рт. ст.)		
	H_2O	HCl	HNO_3
Полиэтилен НП	64	46	527
Сополимер этилена с пропиленом	43	20	307
Полипропилен	63	26	233
Полистирол	—	19	—
Полиэтилентерефталат	—	0,9	—
Пентапласт	17	0,4	—
Поливинилхлорид (пленка В-118)	436	67	—
Фторлон-42	118	3,5	296
Фторлон-26	329	9,6	1140
Фторлон-32	11	0,5	26
Фторлон-3М	1,5	0,17	—

мости при 50 °С ряда полимерных пленок для HCl, HNO₃ и H₂O.

Температурная зависимость коэффициентов проницаемости для HCl подчиняется уравнению Баррера⁷². При диффузии HCl в полиэтилен НП из соляной кислоты истинный коэффициент диффузии в условиях стационарного процесса не зависит от состава внешней среды и зависит от последнего в нестационарном процессе. Это обстоятельство, так же как и вид зависимости концентрации HCl в полимере от концентраций соляной кислоты, объясняется и количественно описывается с помощью представлений о взаимодействии молекул HCl и H₂O в полиэтилене с образованием малоподвижных гидратов типа HCl·*n*H₂O, где *n* = 4—5^{36, 79}.

Перенос электролитов в слабонабухающих в воде полимерах

Переносу электролитов в слабонабухающих в воде полимерах посвящено много работ. К сожалению, в большинстве из них диффузию оценивали только по «глубине проникновения». При диффузии кислот в эпоксидную смолу из 10%-ных водных растворов «глубина проникновения» снижается в следующем порядке: H₂SO₄ > HNO₃ > HCl⁸⁰. Очевидно, что летучесть электролита в данном случае не играет существенной роли. «Глубина проникновения» KOH в эпоксидную смолу более чем в 10 раз меньше «глубины проникновения» кислот⁴³, что, по-видимому, связано с меньшей растворимостью щелочей в эпоксидной смоле. С ростом концентрации соляной кислоты во внешнем растворе возрастает и «глубина проникновения». В случае серной кислоты эта зависимость носит экстремальный характер: с максимальной скоростью в эпоксидной смоле движется фронт диффузии при выдерживании в 20—25%-ной H₂SO₄^{50, 81}. Последнее обстоятельство авторы связывают с процессами образования гидратов в растворах серной кислоты⁸². Энергия активации диффузии H₂SO₄ была равна 20—27 ккал/моль, что характерно для процессов активированной диффузии. Интересно отметить, что коэффициент диффузии H₂SO₄ в полиэфирной смоле при 60 °С снижается от 3·10⁻¹³ до 4·10⁻¹⁴ см²/с при увеличении концентрации кислоты во внешнем растворе от 1 до

25%⁸³. Исследование влияния типа и концентрации отвердителя на «глубину проникновения» H_2SO_4 в эпоксидную смолу показало, что в случае аминного отвердителя происходит диффузия «со связыванием», фронт диффузии очень четкий, а «глубина проникновения» изменяется более чем в 10 раз при изменении количества отвердителя в два раза⁵⁰. В случае кислотного отвердителя фронт диффузии размыт⁵⁰. Проницаемость эпоксидных покрытий для NaCl , как указано в работе¹², менее 10^{-8} г/см·ч·мм рт. ст., а согласно данным работы⁸⁴ — $4 \cdot 10^{-12}$ г/см·ч·мм рт. ст. Проницаемость⁸⁵ эпоксидно-полиамидных покрытий для KCl — менее 10^{-9} г/см·ч·мм рт. ст.

Таким образом, проницаемость эпоксидных смол для солей, по-видимому, близка по порядку величины к проницаемости гидрофобных полимеров для нелетучих электролитов. Водопоглощение эпоксидно-полиамидных смол возрастает с 2,6 до 10,1% при изменении соотношения в смеси эпоксидной и полиамидной смол от 3:1 до 1:1. При этом электрическое сопротивление пленок в растворе NaCl падает с 10^{13} до 10^4 Ом⁸⁶. Столь большой рост электропроводности пленок объясняется, по-видимому, большей растворимостью электролита в полимере, содержащем значительное количество воды, так и возросшей диссоциацией электролита в полимере. Последняя связана с увеличением диэлектрической проницаемости полиамидов при увлажнении с 7,6 до 25⁷¹. Коэффициент диффузии HCl в капроновом волокне³⁵ возрастает линейно с ростом концентрации кислоты до 0,1 моль/л. Энергия активации диффузии 13 ккал/моль. Значительный рост коэффициента диффузии HCl в нейлоне 6 с ростом концентрации электролита в полимере обусловлен снижением при этой концентрации свободных аминогрупп, способных связывать диффундирующие ионы кислоты⁵⁹. «Глубина проникновения» NaOH в поликапроамид в 5—10 раз меньше «глубины проникновения» H_2SO_4 ⁸⁷. При измерении диффузионных потенциалов и электроосмотического переноса воды в пленках, слабо набухающих в воде, часто обнаруживают неодинаковый перенос тока ионами разных знаков^{6, 88-94}. Это явление имеет место только в разбавленных растворах солей (10^{-2} — 10^{-3} моль/л)⁹⁵⁻⁹⁷. По мере повышения концентрации растворов селективность снижается и увели-

чивается солепроницаемость пленок. Селективность проявляется только тогда, когда активность фиксированных ионов в полимере больше активности ионов в растворе. Предполагается, что в переносе электролитов участвуют не все ионогенные группы, имеющиеся в пленке, а лишь та их часть, которая находится на поверхности субмикроскопических пор, заполненных водой.

На основании изучения температурной зависимости электропроводности поливинилацетатных и эпоксидных пленок, погруженных в раствор NaCl, и сопоставления энергии активации электропроводности с энергией активации диффузии газов⁹⁸ сделан вывод о том, что механизм диффузии газов и ионов идентичны. В обоих случаях имеет место активированная диффузия. Предполагается, что перенос ионов происходит путем перескока из одного элемента объема с высокой диэлектрической проницаемостью (капельки) в другой. Чем больше плотность распределения капелек, тем легче происходит диффузия. Электропроводность покрытий на основе эпоксидной смолы снижается с ростом концентрации контактирующих с ними растворов NaCl и почти пропорциональна концентрации воды в пленке⁹⁹, т. е. имеет место обратная зависимость между сопротивлениями пленки и раствора. В случае лакокрасочных пленок сложного состава¹⁰⁰⁻¹⁰³ помимо механизма, указанного выше, может иметь место и другой механизм. При большом водопоглощении в пленке образуются каналы. Через них ток переносится так же, как через водный раствор; температурный коэффициент при этом мал, а сопротивление пленки меняется симбатно с сопротивлением внешнего раствора. Эти явления уже характерны для переноса электролитов в гидрофильных пленках.

Перенос электролитов через пленки гидрофильных полимеров

Пленки гидрофильных полимеров — наиболее старый объект изучения переноса электролитов в полимерах. Длительное время этот процесс описывали как диффузию по сквозным порам в пленке. Избирательность мембран связывали с «ситовым действием» пор. Впоследствии избирательность объяснили наличием зарядов на стенках пор, отталкивающих одноименно заряженные ионы. Эти представления не потеряли своего значения и в настоя-

щее время для специальных мембран, действительно содержащих поры¹⁰⁴. В шестидесятых годах общее признание приобрела точка зрения на перенос электролитов как на процесс «диффузионной проницаемости», состоящий из стадий сорбции, диффузии в полимере и десорбции¹⁰⁵. Основная идея состояла в том, что для осуществления переноса электролит должен раствориться в полимерной матрице. При этом его концентрация в полимере определяется константой распределения электролита между фазой полимера и фазой внешнего раствора. По аналогии с газопроницаемостью перенос электролитов может быть охарактеризован коэффициентом проницаемости P_* :

$$P_* = DK \quad (9.7)$$

где D — коэффициент диффузии; K — константа распределения.

По физическому смыслу коэффициент проницаемости по отношению к электролитам — это количество вещества, переносимого за единицу времени через единичную поверхность полимерной пленки единичной толщины при активности электролита во внешнем растворе, также равной единице. Размерность коэффициента проницаемости совпадает с размерностью коэффициента диффузии, так как константа распределения — величина безразмерная. Принимается¹⁹, что растворимость солей в гидрофильных полимерах всецело связана с наличием в них воды, поэтому одной из важнейших характеристик системы является объемная доля содержащейся в полимере воды. Существенное значение имеет также характер распределения воды в полимере, зависящий от концентрации воды и природы полимера^{106, 107}. Образование роев-скоплений воды, величина которых достаточна для сольватирования электролита, повышает растворимость соли. При высоком содержании воды в полимере концентрация электролита в этой воде становится равной концентрации электролита во внешнем растворе¹⁹. Коэффициент диффузии электролита также является функцией содержания воды в полимере. Для описания зависимости коэффициента диффузии от объемной доли воды в полимере успешно применены представления теории свободного объема^{19, 108}. Принимая, что свободный объем набухшего полимера пропорционален объемной доле содержащейся в полимере воды, было выведено простое

уравнение, связывающее коэффициент диффузии электролита в полимере D с коэффициентом диффузии его в воде D_0 :

$$\lg D = \lg D_0 - K \left(\frac{1}{H} - 1 \right) \quad (9.8)$$

где K — константа, не зависящая от природы полимера; H — объемная доля содержащейся в полимере воды.

Уравнение (9.8) удовлетворительно описывает экспериментальные данные, при этом D изменяется от 2×10^{-10} см²/с при значении $H \approx 0,08$ до 10^{-5} см²/с в чистой воде¹⁹. При высоких концентрациях воды в полимере $\lg P_*$ также является линейной функцией $1/H$, хотя такая зависимость выполняется в более узком интервале концентраций¹⁹. Подвижность ионов во влажном ацетате целлюлозы такая же, как и в водных растворах, а скорость их сорбции снижается по мере роста радиуса иона¹⁰⁹. Проницаемость гидрофильных пленок для NaCl меняется в зависимости от степени их увлажнения в очень широких пределах: от 10^{-10} при $H = 0,076$ до 10^{-4} г/см²·ч·мм рт. ст. при $H = 0,558$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штерензон А. Л., Топина Л. П., Лобанов Ю. Е., В кн. «Тезисы докладов V Пермской областной конференции по защите металлов от коррозии». Пермь, 1968. См. с. 21.
2. Kittelberger W. W., Elm A. C., Ind. Eng. Chem., 44, 326 (1952).
3. Пакшвер А. Б., Быкова И. В., Коллоид. ж., 16, 381 (1954).
4. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Якубович С. В., Лакокрасочн. материалы и их прим., № 2, 58 (1962).
5. Rao R. V., Yaseen M., Aggerwal J. S., Paint Manufact., 35, № 6, 49 (1965).
6. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А., Защита металлов, № 3, 298 (1967).
7. Terfizi R. M., Lenehan A. E., Mod. Plast., 30, 140 (1953).
8. Николаева Т. Н., Кудрявцева Н. С., Пласт. массы, № 7, 41 (1962).
9. Николаева Т. Н., Кудрявцева Н. С., Захарова Л. В., Пласт. массы, № 5, 45 (1964).
10. Сато Ясуси, Тэцудо гидзюцу кэнкю сирё, 18, № 7, 292 (1961).
11. Тайхерт М., Биселевская Л., Тарнавски А., Шамберска Д., РЖКор., 1970, реф. 9К375.

12. Deterding J. H., Singleton D. W., Wilson R. W., Traveau Centre rech. et etudes oceanogr., 6, № 1—4, 275 (1965).
13. Svoboda M., Kuchynka D., Кпарек В., Farbe u. Lack, 77, № 1, 11 (1971).
14. Постовская А. Ф., Кузьминский А. С., Михайлова Г. Н., Каучук и резина, № 7, 11 (1958).
15. Кричевский И. Е. В сб. докладов по гидротехнике. ВНИИ гидротехники им. Вениеева. Вып. 4, М.—Л., 1962. См. с. 131.
16. Падейский В. Н., Лакокрасоч. материалы и их прим., № 3, 37 (1963).
17. Грожан Е. М., Зуев Ю. С., Кикабадзе Э. В., Каучук и резина, № 5, 24 (1966).
18. Грожан Е. М., Зуев Ю. С., Каучук и резина, № 9, 10 (1966).
19. Yasuda H., Lamaze C. E., Ikenberry L. D., Makromol. Chem., 118, 19 (1968).
20. Гилинская Н. С., Рейтлингер С. А., Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Высокомол. соед., Б11, № 3, 215 (1969).
21. Хитрый В. Труды ГНИИЗМ им. Акимова. Сб. 3. (1960).
22. Лобанов Ю. Е., Штерензон А. Л., Лакокрасоч. материалы и их прим., № 5, 42 (1966).
23. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. П. В кн. «Труды III Международного конгресса по коррозии металлов». Т. III. М., «Мир», 1968. См. с. 130.
24. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. П., Зав. лаб., 34, № 7, 892 (1968).
25. Томашев Н. Д., Лунев А. Ф., Гедговд К. Н. Труды ИФХ АН СССР. Сб. 8. М., Изд-во АН СССР, 1960. См. с. 264.
26. Тихомирова Н. С., Зернова К. И., Котрелев В. Н., Пласт. массы, № 12, 40 (1962).
27. Борисов Б. И., Мощанский Н. А., Пласт. массы, № 3, 61 (1966).
28. Мощанский Н. А., Путляев И. Е., Хорькова М. А., Уварова И. Б., В сб. «Защита строительных конструкций от коррозии», М., «Стройиздат», 1966. См. с. 141.
29. Иртуганова С. Х., Дудукалова Н. И. В сб. «Долговечность строительных конструкций зданий химической промышленности». Ростовское книжное издательство, 1968. См. с. 119.
30. Плинер С. Х., Говорухина В. И., Рыбное хозяйство, № 1, 70 (1961).
31. Фиговский О. Л., Техника защиты от коррозии, № 4, 22 (1964).
32. Dúskova D., Joks Z., Dolosek K., Chem. prum., 20, № 6, 273 (1970).
33. Dolezel B., Pujmanova M., Adamirova L., Vymazal Z., Plaste u. Kautschuk, 14, № 9, 699 (1967).
34. Скуратова З. А., Диссертация, МИХМ, 1969.
35. Мягков В. А., Пакшвер А. Б., Коллоид. ж., 27, 120 (1955).
36. Штерензон А. Л., Диссертация, Свердловск, УГУ, 1969.
37. Тихомирова Н. С., Котрелев В. Н. В сб. «Пластические массы». М., «Химия», 1970. См. с. 268.
38. Mozisek M., JADERNA energie, 15, № 2, 54 (1969).

39. Koda M., Kawaguchi H., Chem. Eng. Japan, 33, 1062 (1969).
40. Dolezel B., Chem. prumysl., 7, 387 (1957).
41. Грожан Е. М., Зуев Ю. С., Муромцева Г. Н., Каучук и резина, № 12, 21 (1967).
42. Schorr M., Mater. Protect., 6, 44 (1967).
43. Horeni A., Chytry V., Dolezel B., Chem. prumysl., 13, № 3, 165 (1963).
44. Chytry V., Chem. prumysl., 12, № 3, 161 (1962).
45. Ebneith, Plastverarbeiter, 15, № 3, 149 (1964).
46. Svoboda M., Кнапек В., Smrokcwa J., Farbe u. Lack, 74, № 659 (1968).
47. Svoboda M., Кличова Н., Кнапек В., Farbe u. Lack, 75, 121 (1969).
48. Свобода М., Кличова Г., Кнапек В., Защита металлов, № 6, 644 (1970).
49. Муров В. А., Мищенко С. А., Шевченко А. А., Промышленность химических волокон, вып. 2, 12 (1970).
50. Dolezel B., Chytry V., Plast. hmoty a. kauchuk, 2, № 10, 189 (1965).
51. Winnicki R., Przem. chem., 44, 391 (1965).
52. Koda M., Kawaguchi H., J. Chem. Eng. Japan, 3, № 1, 127 (1970).
53. Энштейн Я. А., Коллонд. ж., 14, 383 (1952).
54. Долежел Б. Коррозия пластических масс и резин, М., «Химия», 1964. См. с. 180.
55. Dolezel B., Chem. prumysl, 6, № 7, 281 (1956).
56. Муров В. А., Шевченко А. А., Клинов И. Я., Лакокрасоч. материалы и их прим., № 2, 62 (1970).
57. Okuda S., Jguchi T., Nishina S., J. Chem. Eng. Japan, 3, № 11, 1059 (1969).
58. Okuda S., Jguchi T., Nishina S., J. Chem. Eng. Japan, 3, 127 (1970).
59. Iijima T., Ikeda S., Angew. Makromol. Chem., 14, 177 (1970).
60. Rogester R. F., Riggs W. M., S.P.E. Journal, 25, № 5, 37 (1969).
61. Abd-El-Bary M., Manson J. A., Goldstein J., J. Mater. Sci., 5, № 10, 898 (1970).
62. Сажин Б. И. Электропроводность полимеров. М.—Л., «Химия», 1964. См. с. 9.
63. Томашов Н. Д., Михайловский Ю. Н. Труды ИФХ АН СССР. Сб. 8. М., 1960. См. с. 249.
64. Бельник А. Р. Диссертация, МХТИ, 1971.
65. Шленский О. Ф., Хованская Н. Н., Лаврентьев В. В., Пласт. массы, № 5, 52 (1966).
66. Хованская Н. Н., Пласт. массы, № 7, 72 (1966).
67. Шленский О. Ф., Зав. лаб., 32, № 10, 1231 (1966).
68. Barker R. E., Thomas C. R., J. Appl. Phys., 35, 320 (1964).
69. Дудукалова Н. И. В сб. «Долговечность строительных конструкций зданий химической промышленности», Ростовское книжное издательство, 1968. См. с. 152.
70. Михайлов М. М. Влагопроницаемость органических диэлектриков. М.—Л., Госэнергониздат, 1960. См. с. 50.

71. Richter K., Thater R., *Plast. u. Kautschuk*, № 4, 172 (1962).
72. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. П., *Лакокрасоч. материалы и их прим.*, № 1, 32 (1969).
73. Дьяченко О. Р., Река Б. А., Кантеров В. Я., *Лакокрасоч. материалы и их прим.*, № 2, 63 (1967).
74. Штерензон А. Л., Лобанов Ю. Е., Коновалова С. Ф., *Высокомол. соед.*, 6, № 9, 1668 (1964).
75. Glass A. L., Smith J., *J. Paint Technol.*, 38, № 495, 203 (1966).
76. Вишневская Э. А., Шевченко А. А. Тезисы докладов XXVII конференции МИХМ. III секция, 1967. См. с. 69.
77. Грожан Е. М., Зуев Ю. С., Кикабадзе Э. В., Федюшкина А. К., *Техника защиты от коррозии*, № 2, 11 (1966).
78. Борисов Б. И., Носков С. К., *Защита металлов*, 7, № 1, 88 (1971).
79. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. П., *Высокомол. соед.*, А9, № 4, 887 (1969).
80. Свобода М., Кнапек Б., Смрчкова Я., *Лакокрасоч. материалы и их прим.*, № 5, 57 (1964).
81. Svoboda M., Knapек B., Smrckova J., *Farbe u. Lack*, 71, № 10, 809 (1965).
82. Свобода М., Кнапек Б., Смрчкова Я. В кн. «Труды III Международного конгресса по коррозии металлов». Т. 3. М., «Мир», 1968. См. с. 126.
83. Joks Z., Dolecek K., Duskova D., *Plast. hmoty a. kau-chuk*, 8, № 5, 138 (1971).
84. Glass A. L., Smith J., *Isotopes and Radiat. Technol.*, 8, № 1, 60 (1970).
85. Rotwell G. W., *J. Oil. Colour Chem. Assoc.*, 52, № 3, 219 (1969).
86. Rudram A. T. S., Sherwood A. F., *Paint Technol.*, 30, № 10, 15 (1966).
87. Dolezel B., *Chem. prumysl.*, 7, 447 (1957).
88. Cherry B. W., Мауне J. E. O. *Internat. Congr. Metallic Corros.* London, 1962, S. p. 539.
89. Мауне J. E. O., *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 32, 481 (1949).
90. Мауне J. E. O., *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 33, 538 (1950).
91. Мягков Н. П., Лепинь Л. К. В кн. «Труды Всесоюзного совещания по борьбе с морской коррозией металлов». Баку, Азербайджан, 1958. См. с. 204.
92. Sato Y., Kamioka M., Nemoto Y., *РЖХим*, 1962, реф. 511236.
93. Brandt H., *Plaste u. Kautschuk*, 11, 305 (1964).
94. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А., Бурьяненко В. Н. В сб. «Коррозия металлов и сплавов». Сб. 2. М., «Металлургия», 1965. См. с. 220.
95. Kumins C. A., *J. Paint Technol.*, 34, 843 (1962).
96. Kumins C. A., *Paint Technol.*, 36, № 3, 39 (1964).
97. Kumins C. A., *J. Polymer Sci.*, C, № 10, 1 (1965).
98. Sato Y., *J. Electrochem. Soc. Japan*, 29, № 3, 142 (1961).
99. Мороззumi Т., Мурао А., Охаси Х., *РЖХим*, 1970, реф. 4К400.

100. Мауне J. E. O., Trans. Inst. Metal. Finish., 41, № 4, 121 (1964).
101. Мауне J. E. O., Trans. Inst. Metal Finish, 42, 35 (1965).
102. Мауне J. E. O., Metal Finish, 12, № 143, 437 (1966).
103. Кинселла Е. М., Майн Дж. Е. О. В кн. «Труды III Международного конгресса по коррозии металлов». Т. III. М., «Мир», 1968. См. с. 113.
104. Фридрихсберг Д. А., Павлова Л. В., Коллонд. ж., 37, № 1, 113 (1965).
105. Lonsdale H. K., Merten U., Riley R. L., J. Appl. Polymer Sci., 9, № 4, 1341 (1965).
106. Vieth W., Douglas A. S., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 9, 1556 (1968).
107. Riley R. L., Lyons C. R., Merten U., Desalination, 8, № 2, 177 (1970).
108. Rosenbaum S., Mahon H. J., Cotton O., J. Appl. Polymer Sci., 11, № 10, 2041 (1967).
109. Thomas C. R., Barker R. E., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 5, 1933 (1963).
110. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., «Химия», 1972. См. с. 110.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Селективность газопроницаемости полимеров, т. е. способность полимеров избирательно пропускать различные газы, представляет большой научный¹ и технический интерес²⁻³⁷².

При проникновении смеси инертных газов через полимерные мембраны не обнаруживается какого-либо влияния одного газа на другой при условии, что перемешивание в газовой фазе достаточно для поддержания равновесия над поверхностью пленки⁴. Весьма малые растворимости (менее 0,2 вес. %) инертных газов в полимерах при комнатных температурах свидетельствуют о том, что сорбированный газ мало влияет на свойства полимера и что каждая молекула газа диффундирует независимо с небольшим числом столкновений газ — газ внутри диффузионной среды.

При достаточно малых концентрациях сорбированного вещества и при отсутствии взаимодействия между компонентами скорость переноса J_i каждого i -того компонента в многокомпонентной системе связана с перепадом парциального давления $(\Delta p)_i$ в мембране толщиной l согласно выражению

$$J_i = \frac{P_i(\Delta p)_i}{l} \quad (10.1)$$

где P_i — коэффициент проницаемости полимера для i -того компонента.

Скорости переноса двух или более компонентов смеси через полимерную пленку могут существенно различаться, и пленка может быть мало проницаемой для одного и более проницаема для другого компонента смеси⁵. Этот эффект используется для промышленного разделения смесей газов, паров и жидкостей полимерными пленками⁶⁻²⁶.

В первом приближении фактор разделения F для двух компонентов i и j в стационарных условиях переноса можно определить из соотношения

$$F_{ij} = \frac{J_i}{J_j} = \frac{P_i (\Delta p)_i}{P_j (\Delta p)_j} \quad (10.2)$$

Для бинарной смеси при условии, что $(\Delta p)_i = (\Delta p)_j$; фактор разделения равен отношению коэффициентов проницаемости полимерной пленки

$$F_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (10.3)$$

Если коэффициент газопроницаемости для низкомолекулярных веществ, не взаимодействующих с полимером, выразить как произведение коэффициентов диффузии D и растворимости σ , то фактор разделения, согласно уравнению (10.3), можно записать

$$F_{ij} = \frac{D_i \sigma_i}{D_j \sigma_j} \quad (10.4)$$

Для полимеров, в которых растворимость газов приблизительно одинакова, фактор разделения газов определяется отношением коэффициентов диффузии

$$F_{ij} \approx \frac{D_i}{D_j} \quad (10.5)$$

При близком значении коэффициентов диффузии фактор разделения определяется коэффициентами растворимости

$$F_{ij} \approx \frac{\sigma_i}{\sigma_j} \quad (10.6)$$

Для смесей жидкостей, подчиняющихся закону Рауля, парциальное давление i -того компонента равно

$$p_i = x_i p_i^0$$

где x_i — мольная доля i -того компонента в смеси; p_i^0 — давление пара чистого i -того компонента при той же температуре.

Если давление пара по другую сторону мембраны равно нулю, то фактор разделения определяется как ⁵

$$F_{ij} = \frac{P_i p_i^0 x_i}{P_j p_j^0 x_j} \quad (10.7)$$

Обычно факторы разделения смеси газов используются для характеристики мембран при стационарном состоянии потока газов.

Факторы разделения, полученные для нестационарного потока, могут достигать весьма высоких значений^{26, 27}, однако разделение смесей при нестационарном режиме переноса нельзя использовать при решении большинства практических задач.

Перенос и растворение газа или жидкости в твердом теле зависят от многих факторов. Физико-химические свойства компонентов и условия опыта (температура, давление, концентрация) определяют равновесную концентрацию «дырок», распределение их размеров и высоту потенциальных барьеров между равновесными состояниями. Легкость образования дырок, необходимых для диффузионного переноса, зависит от относительной подвижности диффундирующих молекул и сегментов полимерной цепи, так как скорость переноса определяется изменениями в размерах, форме, концентрации и взаимодействии компонентов.

Поскольку при диффузии и растворении происходит перегруппировка молекул, то поведение системы тесно связано с реологическими и механическими свойствами твердого тела. В большинстве случаев релаксационные процессы могут влиять на скорость приближения к равновесной конформации, а следовательно, на растворение и диффузию.

Простая теория, предложенная для объяснения влияния этих факторов, выражает коэффициенты диффузии и растворения i , следовательно, коэффициент проницаемости через произведение трех множителей²⁸. Первый множитель T определяется природой твердого вещества, второй G — природой диффундирующего вещества и третий H — специфическим взаимодействием между твердым телом и диффундирующим веществом. Таким образом, коэффициент проницаемости P равен:

$$P_{ik} = T_{\text{полимер } i} G_{\text{газ } k} H_{ik} \quad (10.8)$$

Следовательно, фактор разделения для полимерной пленки можно записать, согласно уравнению (10.3), как отношение коэффициентов проницаемостей:

$$P_{ke} = \frac{T_{\text{полимер } i} G_{\text{газ } k} H_{ik}}{T_{\text{полимер } i} G_{\text{газ } e} H_{ie}} \quad (10.9)$$

Специфические взаимодействия для инертных газов малы, следовательно значение H близко к единице, поэтому для данного полимера фактор разделения равен

$$F_{ke} = \frac{G_{\text{газ } k}}{G_{\text{газ } e}} \quad (10.10)$$

Значения G для ряда газов вычислены на основании экспериментальных данных и приведены в работе²⁸. Предсказанные по этому методу значения факторов разделения F для полимеров не всегда надежны и могут отличаться в 1,5—2,0 раза от полученных экспериментально.

Селективность газопроницаемости зависит от многих факторов, влияющих на перенос низкомолекулярных веществ в полимерах. Селективность газопроницаемости возрастает с уменьшением значений проницаемости²⁹. При этом селективность проницаемости у жестких полимеров, например у полиамида, выше, чем у эластичного полимера — полиэтилена³⁰.

Природа полимера оказывает существенное влияние на селективность проницаемости³¹. На рис. 43 представлена зависимость логарифма отношения проницаемости по гелию к азотопроницаемости ($\lg P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2}$) от логарифма азотопроницаемости ($-\lg P_{\text{N}_2}$). Использование в качестве параметра приведения значения ($-\lg P_{\text{N}_2}$) представляет интерес, так как эта величина зависит от строения полимера³² и при разделении газов полимерной мембраной характеризует интенсивность потока газа через мембрану.

Из зависимости $\lg (P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2}) = f(-\lg P_{\text{N}_2})$ следует, что селективность газопроницаемости полимеров независимо от их физического состояния и химической природы повышается при уменьшении $\lg P_{\text{N}_2}$. Зависимость имеет линейный характер и может быть представлена эмпирическим уравнением вида

$$\lg \frac{P_{\text{He}}}{P_{\text{N}_2}} = 0,74 (-\lg P_{\text{N}_2}) - B \quad (10.11)$$

Низкие значения селективности $P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2}$ характерны для эластомеров (от 2 до 6), высокие — для застеклованных полимеров (от 100 до 300). Повышение полярности полимеров, например увеличение содержания нитрильных групп в сополимерах бутадиена с нитрилом акриловой

кислоты, приводит к уменьшению проницаемости с одновременным повышением селективности проницаемости полимера. Из исследованных полимеров минимальную селективность и максимальную проницаемость имеют полиорганосилоксаны. Отношение $P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2}$ для полиорганосилоксанов приближается к 2 — величине, примерно

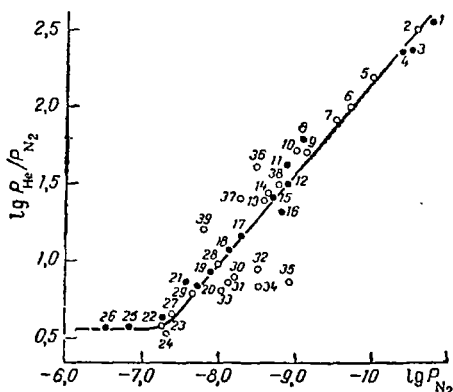


Рис. 43. Зависимость $\lg(P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2})$ от $\lg P_{\text{N}_2}$:

1 — полихлорвинилиден³⁵; 2, 4 — полиэтилентерефталат³⁵; 3 — поливинилфторид³⁵; 5 — поливинилхлорид; 6 — полиамид; 7 — полихлорвинилиден (пластифицированный); 8 — нитрат целлюлозы³⁸; 9 — полипропилен; 10 — фторопласт-26; 11 — сополимер изопрена (74%) и акрилонитрила (26%)³⁷; 12, 18, 20 — сополимеры бутадиена и акрилонитрила разного состава³⁷; 13 — полиакрилат Д-4П; 14 — поликарбонат; 15 — полиизобутилен³⁷; 16 — бутилкаучук; 17 — сополимер винилхлорида с винилацетатом³⁷; 19, 37 — ацетобутират целлюлозы³⁸; 21 — полиэтиленвинилацетат³⁷; 22 — полибутадиен; 23 — СКИ-3; 24 — натуральный каучук; 25 — нитрил-силиконовый каучук³⁵; 26 — диметилсиликоновый каучук; 27 — СКС-30; 28 — СКМС-50; 29 — СКМС-30; 30, 34, 35 — полиэтилен ВД, СД, НД соответственно; 31 — полиэтилен, содержащий 5% сажки; 32 — сополимер этилена (90%) и пропилена (10%); 33 — сополимер этилена (96,5%) и винилацетата (3,5%); 36 — триацетат целлюлозы; 38 — ацетилцеллюлоза; 39 — полистирол.

соответствующей отношению Кнудсеновских потоков этих газов. Наоборот, стеклообразные полимеры типа поливинилиденхлорида по селективности проницаемости близки к неорганическим стеклам. Таким образом, полимеры в зависимости от структуры по селективности проницаемости занимают промежуточное положение между пористыми телами и неорганическими стеклами.

Линейная зависимость $\lg(P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2})$ от $-\lg P_{\text{N}_2}$ характерна, в первую очередь, для линейных аморфных полимеров; исключением являются полукристаллические

полимеры, например полиэтилен, имеющие несколько меньшую проницаемость, чем следовало бы ожидать из зависимости $\lg(P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2})$ от $-\lg P_{\text{N}_2}$. В этом отношении полукристаллические полимеры следует рассматривать как полимеры, содержащие кристаллиты, характеризующиеся значительно меньшей проницаемостью по сравнению с проницаемостью аморфной полимерной фазы, от свойств которой зависит селективность проницаемости.

Некоторым исключением являются и пористые полимеры, например полистирол, этилцеллюлоза, триацетат целлюлозы, которые характеризуются несколько большей проницаемостью, чем это следовало бы из их селективности, согласно линейной зависимости.

Наличие связи между $\lg(P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2})$ и $\lg P_{\text{N}_2}$ полимеров можно вывести из простых феноменологических соотношений путем совместного решения уравнений температурной зависимости проницаемости для газов, предполагая³³, что при температуре стеклования полимеров их газопроницаемость одинакова:

$$\lg P_{\text{N}_2} = \lg P_{\text{N}_2}^0 - \frac{0,43 E_{\text{N}_2}}{RT} \quad (10.12)$$

$$\lg P_{\text{He}} = \lg P_{\text{He}}^0 - \frac{0,43 E_{\text{He}}}{RT} \quad (10.13)$$

После соответствующих преобразований получим:

$$\lg \frac{P_{\text{He}}}{P_{\text{N}_2}} = \left(\frac{E_{\text{He}}}{E_{\text{N}_2}} - 1 \right) \lg P_{\text{N}_2} + \lg P_{\text{He}}(T_c) - \frac{E_{\text{He}}}{E_{\text{N}_2}} \lg P_{\text{N}_2}(T_c) \quad (10.14)$$

Наблюдаемые явления можно объяснить на основании представлений о переносе газов и свободном объеме полимеров³⁴. С увеличением свободного объема газопроницаемость полимеров повышается, одновременно возрастает вероятность прохождения газа с большим размером частиц — азота по сравнению с газом с меньшим размером частиц — гелия. В конечном итоге наступает момент, когда размер «дырки» при элементарном акте диффузии становится столь большим, что разделения газов не наблюдается и поток газа через полимер приближается к молекулярному течению по Кнудсену.

Перенос газов через полимерные мембраны можно регулировать путем соединения отдельных слоев

полимеров, коэффициенты проницаемости которых отличны друг от друга.

При стационарном состоянии переноса при условии равенства парциальных давлений газов фактор разделения выражается отношением проницаемостей через пленку двух произвольно выбранных газов³⁸:

$$\frac{P^{*1}}{P^{*2}} = \frac{P_1^{*1} P_2^{*1}}{P_2^{*1} + P_1^{*1}} \bigg/ \frac{P_1^{*2} P_2^{*2}}{P_1^{*2} + P_2^{*2}} \quad (10.15)$$

(здесь нижние индексы относятся к пленкам, а верхние — к газам).

Если $P_1^{*1} \gg P_2^{*1}$ и $P_1^{*2} \gg P_2^{*2}$, то селективность двухслойной пленки определяется в основном отношением проницаемостей полимера, имеющего меньшую проницаемость, т. е.

$$F = \frac{P^{*1}}{P^{*2}} \approx \frac{P_2^{*1}}{P_2^{*2}} \quad (10.16)$$

Было показано, что проницаемость пленок из найлона и полиэтилентерефталата по Ag приблизительно на два порядка меньше проницаемости пленки из полиэтилена³⁸. В этом случае фактор разделения He и Ag дублированным материалом (найлон — полиэтилен, полиэтилентерефталат — полиэтилен) приближается к значению отношения проницаемостей пленок из найлона или полиэтилентерефталата (табл. 22).

При увеличении толщины полимерного слоя с большим коэффициентом проницаемости можно достигнуть такого состояния, когда $P_1^{*1} \ll P_2^{*1}$ и $P_1^{*2} \ll P_2^{*2}$. Фактор разделения при этом равен

$$F = \frac{P^{*1}}{P^{*2}} \approx \frac{P_1^{*1}}{P_1^{*2}} \quad (10.17)$$

Селективность проницаемости для двуосноориентированной пленки из полипропилена толщиной 10 мкм по гелию и аргону равна 14,1 (см. табл. 13), а для пленки из сополимера этилена с винилацетатом толщиной 135 мкм для этих же газов равна 2,3. В этом случае

фактор разделения материала, полученного дублированием этих пленок, составляет 3,7.

Таблица 22. Газопроницаемость и селективность полимерных пленок

Полимер	Толщина пленки, мкм	Проницаемость при 20 °С, см ³ /(см ² ·с·атм)		Энергия активации про- ницаемости, ккал/моль		Селективность проницаемости $P_{\text{He}}^*/P_{\text{Ar}}^*$
		по гелию $P_{\text{He}}^* \cdot 10^6$	по аргону $P_{\text{Ar}}^* \cdot 10^6$	гелий E_{He}	аргон E_{Ar}	
Однослойные пленки						
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	22	4,0	0,03	6,1	10,0	133,0
Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)	55	7,7	2,9	8,6	10,6	2,7
Найлон	45	1,8	0,02	8,9	13,5	90,0
Полипропилен (ПП)	10	39,2	2,8	6,1	11,5	14,1
Сополимер этилена с винилацетатом (СЭВ)	135	3,0	1,3	5,7	10,7	2,3
Многослойные пленки						
ПЭТФ (22 мкм) — ПЭВД (66 мкм)	77	2,7	0,027	6,1	10,0	100,0
Найлон (45 мкм) — ПЭВД (60 мкм)	105	1,4	0,016	8,9	13,5	88,0
ПП (10 мкм) — СЭВ (135 мкм)	145	2,8	0,8	8,7	11,2	3,5

Следовательно, регулированием толщины слоев полимеров селективность дублированных пленок можно изменять в интервале от P_2^{*1}/P_2^{*2} до P_1^{*2}/P_1^{*1} .

Перенос низкомолекулярных веществ в полимерах зависит от температуры и природы полимера и диффундирующего вещества. При повышении температуры скорость переноса увеличивается. Температура оказывает существенное влияние на величину селективности проницаемости полимерных мембран.

Температурную зависимость коэффициента проницаемости в небольшом интервале температур можно представить соотношением вида (10.12).

Зависимость селективности газопроницаемости от температуры может быть выражена как

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{P_{0i} \exp\left(\frac{-E_{pi}}{RT}\right)}{P_{0j} \exp\left(\frac{-E_{pj}}{RT}\right)} \quad (10.18)$$

или

$$\frac{P_i}{P_j} = K \exp\left(\frac{\Delta E_p}{RT}\right) \quad (10.19)$$

Следовательно, селективность газопроницаемости при повышении температуры изменяется по линейному закону в полулогарифмических координатах. На рис. 44 приведены результаты определения температурной зависимости селективности проницаемости для некоторых полимеров в координатах $\lg(P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2}) - 1/T$. Из рисунка следует, что с повышением температуры селективность проницаемости уменьшается. Для полиэтилентерефталата, полипропилена и полиэтилена зависимость линейна, для натурального каучука она имеет более сложный характер.

Температурная зависимость селективности газопроницаемости многослойных пленок также имеет линейный

Таблица 23. Газопроницаемость пленок из сополимера ЭА и ТЭГДМ при 60 °С по отношению к азоту³⁵

Сополимер, % ТЭГДМ	$P_{\text{N}_2} \cdot 10^3$, см ³ ·мм/(см ² ·с. ·см рт. ст.)	$P_{\text{газ}}/P_{\text{N}_2}$							
		He	H ₂	Ne	Ar	Kr	CH ₄	CO ₂	O ₂
100	1,25	51	47	12	2,4	1,5	1,2	17	3,5
60	1,55	59	54	14	2,5	1,5	1,3	20	—
40	2,03	—	—	11	2,7	1,8	1,4	25	3,4
20	6,15	—	—	6,3	2,7	2,2	1,8	24	3,5

характер в координатах $\lg P^{*1}/P^{*2} = f(1/T)$. Эффективная энергия активации селективности проницаемости многослойной пленки равна разности значений энергий активации проницаемости пленок, имеющих меньшую проницаемость.

Изменение температуры позволяет регулировать селективность газопроницаемости, так как с повышением температуры скорость переноса газов через полимерные пленки возрастает, а селективные свойства пленок ухудшаются. Использование температурной зависимости селективности газопроницаемости полимеров расширяет возможность применения одной полимерной мембраны для разделения различных газовых смесей.

При облучении полимера в нем протекают реакции деструкции и сшивания. Растворимость и диффузия газов, а также проницаемость облученного полимера зависят в основном от соотношения процессов сшивания и деструкции^{45, 50-53}. Полимеры, которые под действием ионизирующего излучения сшиваются, проявляют те же свойства, что сшитые химическими способами^{27, 40-49}.

Влияние степени сшивания макромолекул сополимера этилакрилата (ЭА) и тетраэтиленгликольдиметакрилата (ТЭГДМ) на селективность газопроницаемости было изучено в работе³⁵. Степень сшивания макромолекул сополимера изменялась от 0 до 100%. Полученные результаты приведены в табл. 23.

Коэффициент газопроницаемости для всех газов при увеличении степени сшивания уменьшается. Селективность газопроницаемости сохраняет примерно постоянное значение независимо от увеличения степени сшивания сополимера.

Влияние γ -излучения на изменение фактора разделения газов пленкой из тефлона изучали на воздухе и в вакууме⁶⁹. Факторы разделения смеси метана и азота

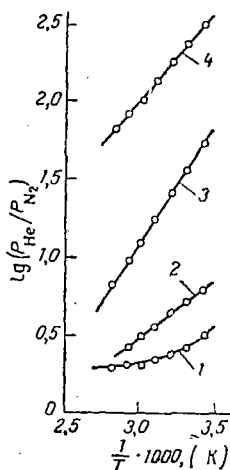


Рис. 44. Зависимость $\lg P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2}$ от обратной температуры:

1 — натуральный каучук; 2 — полиэтилен ВД; 3 — полипропилен; 4 — полиэтилентерефталат.

пленкой из тефлона, измеренные с помощью хроматографа и рассчитанные по коэффициентам проницаемостей, оказались одинаковыми. При облучении коэффициент проницаемости немного уменьшается, в то время как фактор разделения несколько увеличивается. Следовательно, облучение не оказывает существенного влияния на селективность газопроницаемости.

Было установлено^{30, 39, 71}, что для привитых сополимеров, полученных при облучении полиэтилена, набухшего в различных виниловых мономерах, с увеличением содержания в сополимере стирола, акрилонитрила или винилпиридина проницаемость уменьшается (табл. 24).

Таблица 24. Проницаемость и фактор разделения для привитых сополимеров полиэтилена³⁰

[P выражена в $10^{-8} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм})$ при 30°C]

Привитые мономеры	Прививка, %	P_{N_2}	P_{O_2}	E_{N_2/O_2}
Стирол	0	1,52	5,30	3,5
	4,8	1,15	3,64	3,2
	20,9	0,68	2,66	3,9
	41,3	0,84	3,26	3,9
Акрилонитрил	1,8	1,29	4,32	3,3
	9,3	0,99	3,40	3,4
	20,8	0,84	2,42	2,9
	31,3	0,53	1,67	3,2
Винилпиридин	34	0,46	1,77	3,8
	60	0,11	0,43	3,9

Содержание в сополимере стирола, акрилонитрила и винилпиридина не оказывает существенного влияния на селективность газопроницаемости, т. е. величина фактора разделения для азота и кислорода мало изменяется для всех трех сополимеров. Было высказано предположение, что прививка акрилонитрила и винилпиридина происходит исключительно в аморфных областях полиэтилена. Возникшие в полимере относительно непроницаемые области действуют как исключенный для газового потока объем. Характерно, что селективность проницаемости практически не зависит от количества привитого мономера.

Изучение влияния давления на коэффициент газопроницаемости полимерных мембран показало, что коэффициенты проницаемости газов с низкими критическими температурами мало зависят от давления, в то время как коэффициенты проницаемости газов с высокими критическими температурами сильно изменяются с изменением давления. Фактор разделения для газов, имеющих низкие критические температуры, не зависит от давления. Однако если применять смеси газов, различающиеся критическими температурами, то в этом случае повышение давления существенно влияет на величину фактора разделения газов полимерными мембранами, т. е. фактор разделения можно варьировать в широких пределах путем изменения давления смеси газов⁷¹.

Изменение плотности полимера влияет на коэффициент проницаемости и не влияет на селективность газопроницаемости полимерных пленок^{63-68, 70}.

Таким образом, селективность газопроницаемости полимерных пленок зависит от природы газа и структуры полимера, а также от ряда факторов, влияющих на перенос низкомолекулярных веществ в полимерах⁵⁴⁻⁶¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Membranes a permeabilite selective. Paris, 1969. 250 p.
2. Stern S. A., Sinclair T. F., Garles P. J., Vahl-dieck N. P., Mohr P. H., Ind. Eng. Chem., 57, № 2, 45 (1969).
3. Li V. N., Long R. B., Henley E. J., Ind. Eng. Chem., 57, № 3, 18 (1965).
4. Meyer G. A., Rogers C. E., Stannett V., Szwards M., Tappi, 40, 142 (1957).
5. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., «Мир», 1968. См. с. 229.
6. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 35, 628 (1939).
7. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 35, 644 (1939).
8. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., Издательский центр, 1948. См. с. 420.
9. Binning R. C., Lee R. J., Jennings G. E., Martin E. C., Ind. Eng. Chem., 53, 45 (1961).
10. Brubaker D. W., Kammermeyer K., Ind. Eng. Chem., 44, № 6, 1465 (1952).
11. Brubaker D. W., Kammermeyer K., Ind. Eng. Chem., 45, № 3, 1148 (1953).
12. Brubaker D. W., Kammermeyer K., Chem. Eng. Progr., 50, № 11, 560 (1954).
13. Brubaker D. W., Kammermeyer K., Ind. Eng. Chem., 46, № 4, 733 (1954).
14. Dickey F. H., J. Phys. Chem., 59, 635 (1955).

15. Harper B. G., J. Appl. Polymer Sci., 1, № 1, 50 (1959).
16. Huckins H. E., Kammermeyer K., Chem. Eng. Progr., 49, № 6, 294 (1953).
17. Jost W. Diffusion in Solids, Liquids and Gases. Academic Press, N. Y., 1960. 558 p.
18. Martin E. C., Ind. Eng. Chem., 53, 45 (1961).
19. Mayne J. E. Q., J. Oil Colour Chem. Assoc., 40, 183 (1957).
20. Osburn G. O., Kammermeyer K., Ind. Eng. Chem., 46, 739 (1954).
21. Пат. США 2475990; Chem. Abstr., 43, 7223 (1949).
22. Stearn A. E., Eyring H., Chem. Rev., 28, 301 (1944).
23. Tung L. H., Buckser S. G., J. Phys. Chem., 62, 1530 (1958).
24. Васенин Р. М., Высокомол. соед., 2, 851 (1960).
25. Weller S., Steiner W. A., Chem. Eng. Progr., 46, № 11, 585 (1950).
26. Barrer R. M., J. Phys. Chem., 61, 178 (1957).
27. Aitken A., Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 51, № 6, 116 (1955).
28. Stannett V., Szwarc M., J. Polymer Sci., 16, 89 (1955).
29. Stern S. A., Sinclair T. F., Garries P. G., Vahl-dieck N. P., Mohr P. H., Ind. Eng. Chem., 57, № 2, 49 (1965).
30. Ash R., Barrer R. M., Palmer D. G., Polymer, 11, № 8, 421 (1970).
31. Капанин В. В., Чалых А. Е., Рейтлингер С. А., ДАН СССР, 203, № 1, 147 (1972).
32. Рейтлингер С. А., В сб. «Успехи химии и технологии полимеров». Сб. 3. 1960. См. с. 184.
33. Бартенев Г. М., Рейтлингер С. А., Рубинштейн В. Е., Ж. физ. хим., 30, № 3, 532 (1956).
34. «Diffusion in polymeres». Ed. Crank G., Park G. S. N. Y., 1968. S. p. 64.
35. Barrer R. M., Barrie J. A., Wong P. S. L., Polymer, 9, № 12, 609 (1968).
36. Long F. A., Thompson L. G., J. Polymer Sci., 14, 321 (1954).
37. Pilar F. L., J. Polymer Sci., 45, 205 (1960).
38. Свеженцева Т. Н., Рейтлингер С. А., Капанин В. В. Тезисы докладов и сообщений. Ч. 2. М., ЗИСТ, 1972. См. с. 103.
39. Martin E. C., Hamil H. F., Adams L. M., Separ. Sci., 6, № 2, 187—198 (1971).
40. Amerongen G. J., J. Appl. Phys., 17, 972 (1946).
41. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 38, 322 (1942).
42. Barrer R. M., Skirrow G., J. Polymer Sci., 3, 540 (1948).
43. Barrer R. M., Kolloid. Z., 120, 177 (1950).
44. Barrer R. M., Fergusson R. R., Trans. Faraday Soc., 54, 989 (1958).
45. Bent H. A., J. Polymer Sci., 24, 387 (1957).
46. Carpenter A. S., Twiss D. F., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 99 (1940).
47. Sobolev I., Meyer J. A., Stannett V., Szwarc M., J. Polymer Sci., 17, 417 (1955).
48. Barrer R. M., Skirrow G., J. Polymer Sci., 3, 564 (1948).
49. Frisch H. L., Stannett V., J. Polymer Sci., 13, 131 (1954).
50. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л., Высокомол. соед., 2, 1335 (1960).

51. Watanaber T., J. Phys. Soc. Japan, 13, 1316 (1958).
52. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л., ДАН СССР, 130, 1081 (1960).
53. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л., Высокомогл. соед., 2, 1349 (1960).
54. Yasuda H., Stannett V., Frisch H. L., Peterlin A., Macromol. Chem., 73, 188 (1964).
55. Barry J. A., Platt B., Rubb. Chem. Technol., 35, № 1, 153 (1952).
56. Манн В. Н., ДАН СССР, 194, № 6, 1361 (1970).
57. Amerongen G. J., Rev. Gen. du Caout., 21, № 3, 50 (1944).
58. Williams J. L., Peterlin A., Macromol. Chem., 135, 41 (1970).
59. Semancik J. R., Rogers C. E., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 10, № 1, 398 (1969).
60. Wong Chin Ping, Schrag J. L., Macromolecules, 3, № 4, 468 (1970).
61. Fauchon A. G., Lenoir G., Escoules M., Arinson G. F. et al., Rev. Gen. du Caoutch., 47, № 7—8, 861 (1970).
62. Michaels A. S., Parker R. B., J. Polymer Sci., 41, 53 (1959).
63. Michaels A. S., Bixler H. J., J. Polymer Sci., 50, 393 (1961).
64. Richards R. B., Trans. Faraday Soc., 41, 127 (1945).
65. Richards R. B., Trans. Faraday Soc., 42, 10, 20 (1946).
66. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M., J. Phys. Chem., 63, 1406 (1959).
67. Rogers C. E., Stannett V., Szwarc M., J. Polymer Sci., 45, 61 (1960).
68. Valentine L., J. Polymer Sci., 27, 313 (1958).
69. Huang R. Y. M., Kanitz P. J. F., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 10, № 2, 1087 (1969).
70. Myers A. W., Rogers C. E., Stannett V. et al., J. Appl. Polymer Sci., 4, 159 (1960).
71. Kanitz P. J. F., Huang R. Y. M., J. Appl. Polymer Sci., 15, № 1, 67 (1971).
72. Кочергин Н. В., Дытнерский Ю. И., Гервиц В. М. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. М., изд. МХТИ, 1973. См. с. 175.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ, ДИФфуЗИИ И РАСТВОРИМОСТИ

Проницаемость можно определять прямыми и косвенными методами.

Прямые, или мембранные, методы сводятся к непосредственному замеру количества газа или пара, прошедшего через полимерную мембрану при заданных условиях. Для определения проницаемости полимерных мембран прямыми методами используют приборы, представляющие собой замкнутые ячейки, разделенные на две камеры испытуемой полимерной мембраной. В одну камеру подают испытуемый газ, в другой определяют количество газа, прошедшего через мембрану, по изменению давления, объема, массы или концентрации газа.

При использовании косвенных, или сорбционных, методов коэффициент проницаемости вычисляют по экспериментально полученным значениям коэффициентов диффузии и сорбции газа или пара в полимерном материале.

Прямые методы определения проницаемости в зависимости от измеряемого параметра газа или пара разделяют¹⁰⁸ на манометрические (давление газа в замкнутой камере), волюмометрические (объем прошедшего через мембрану газа), массовые (масса прошедшего газа или пара) и концентрационные (концентрация газа в замкнутой камере).

Для определения концентрации газа или пара, прошедшего в замкнутую камеру через полимерную мембрану, применяют оптические методы, химический анализ, измерение теплопроводности, специфические методы (например, измерение радиоактивности), хроматографию и масс-спектроскопию.

**Влияние размеров образца и внешних условий
на определение коэффициентов проницаемости
полимерных материалов**

Полученные экспериментально данные о количестве газа, прошедшего через полимерную мембрану, для определения коэффициента проницаемости пересчитывают на единичные значения толщины и площади образца, времени прохождения и давления используемого газа, согласно уравнениям (1.4) и (1.5).

Данный пересчет возможен только при условии независимости коэффициента проницаемости от всех этих параметров в пределах, принятых при эксперименте. Рассмотрим влияние изменений каждого из перечисленных параметров на значение коэффициента проницаемости.

Толщина. Непременным условием получения постоянного значения коэффициента проницаемости для мембран и пленок разной толщины, изготовленных из одного полимера, является одинаковая структура испытуемых образцов. Это условие далеко не всегда может быть выполнено, так как поверхностные слои пленок, в особенности полученных способом полива, часто отличаются по структуре от глубинных слоев пленок, прилегающих к подложке, на которой получались пленки¹²⁶.

При изготовлении пленок прессованием (например, полиэтиленовые пленки) поверхностный слой может аморфизироваться в результате быстрого охлаждения расплава и, следовательно, отличаться по степени кристалличности и морфологии кристаллических образований от внутренних слоев пленки^{127, 200}. Полиэтиленовые пленки¹²⁸, полученные методом пневматического растяжения, и полиэтилентерефталатные пленки^{28, 41} характеризуются постоянными значениями коэффициентов газопроницаемости в широком диапазоне толщин. В очень тонких пленках независимо от способа их получения структура полимера существенно изменяется, что соответственно влияет и на изменение коэффициента проницаемости. Так, Вит с сотр.¹²⁹, исследуя растворимость газов в ориентированном полиэтилентерефталате, показали, что при толщине пленки в 1 мкм и менее структура пленки резко изменяется и коэффициент растворимости CO_2 в таких пленках значительно отличается от

коэффициента растворимости этого газа в более толстых пленках. Возможно, это обусловлено иными условиями кристаллизации полимера. Например, было показано, что в пленках из гуттаперчи и полипропилена толщиной менее 1 мкм надмолекулярные кристаллические образования вообще отсутствуют¹³⁰.

Влияние толщины пленки на процесс поглощения кислорода при 90—120 °C было исследовано в работе¹⁹⁴. Скорость диффузии O_2 в пленку начинает сказываться на кинетике окисления при толщине пленки >10 мкм, причем от толщины пленки зависит также и предельное количество поглощения O_2 .

Ито¹³¹ при изучении диффузии паров растворителей через полимерные пленки установил, что коэффициент проницаемости в ряде случаев повышается с увеличением толщины пленки. По-видимому, это обусловлено наличием остаточного растворителя в пленках. Повышение коэффициента влагопроницаемости пленок из эфиров целлюлозы с увеличением их толщины¹³² объясняется различием в плотности упаковки слоев пленки, обращенных к подложке и к воздуху, полученным в процессе ее формирования.

Исследования адсорбции и десорбции паров органических веществ в аморфных полимерах при температурах несколько ниже T_g в зависимости от толщин пленок показали¹⁷⁶, что при относительно высоких концентрациях паров в пленке наклон начальных участков кривых сорбции увеличивается с ростом толщины пленки, что указывает на «нефиковский» характер диффузии. При низких упругостях паров кривые свидетельствуют о наличии двухстадийного процесса адсорбции и зависимость скорости поглощения от толщины пленки оказывается довольно сложной.

Площадь испытуемого образца оказывает влияние на коэффициент проницаемости лишь в том случае, если листовой материал содержит какие-либо дефекты, неравномерно распределенные в образце и отличающиеся по проницаемости от основного материала. При наличии таких дефектов коэффициент проницаемости может увеличиваться с ростом площади испытуемого образца.

Время испытания может оказывать влияние на значение коэффициента проницаемости в том случае, если в образце в период определения проницаемости протекают

какие-либо процессы, приводящие к изменению его структуры. К числу этих процессов могут быть отнесены как чисто химические процессы, например окисление, взаимодействие с диффундирующими в полимер активными веществами, образование сшивок и другие, и физические процессы, сопровождающиеся релаксацией напряжений, возникновением напряжений при набухании и т. д. Наличие временной зависимости коэффициентов диффузии и проницаемости характерно для случаев «нефииковской» диффузии в полимерах.

Изменения давления газа или пара при определении проницаемости в пределах нескольких атмосфер не влияет на коэффициент проницаемости. При более высоких давлениях следует учитывать отклонение линейной зависимости растворимости от давления по закону Генри, а также уменьшение значений коэффициентов диффузии с увеличением плотности упаковки полимера^{177–179, 181, 182, 184, 199}.

Прямые методы определения проницаемости

Манометрические методы

Манометрические методы подразделяются в зависимости от величины перепада давления ($P_1 - P_2$) в газовой и измерительной камерах ячейки на следующие группы.

Перепад давлений от атмосферного до 10^{-6} мм рт. ст.

Этот метод был впервые предложен Баррером^{6, 7} и в настоящее время получил широкое распространение^{9–14}. Принцип метода заключается в том, что в замкнутой ячейке, состоящей из двух металлических камер и разделенных испытуемой мембраной из полимерного материала, с одной стороны создается давление исследуемого газа, а с другой стороны — высокий вакуум. По изменению давления во времени в вакуумированной камере можно судить о скорости прохождения газа через мембрану. Для предохранения мембраны от разрушения между камерами ячейки со стороны низкого давления устанавливается перфорированная пластинка.

При использовании манометрических методов большое внимание следует уделять герметизации краев испытуемых образцов. Для этого часто применяют различные герметизирующие кольца из резины, фторопласта-4 и других материалов. Для уплотнения края пленки заливаются плиценном или ртутью¹⁰². При проведении испытаний образцов из резины толщиной 50—500 мкм уплотнение достигается за счет поджатия самого образца с помощью концентрических выступов и впадин, сделанных на крышках диффузионной ячейки. В некоторых

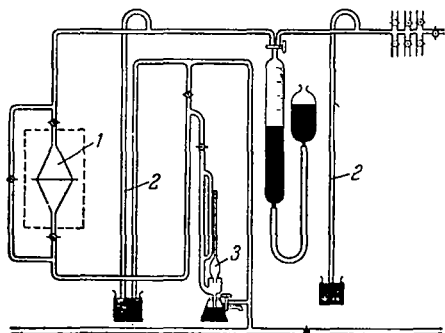


Рис. 45. Схема высоковакуумной установки для определения газопроницаемости⁷:

1—диффузионная ячейка; 2—манометры для регистрации давления поступающего газа; 3—манометр Мак-Леода.

случаях по краю камеры делают охранное вакуумируемое кольцо¹⁹⁶. Жесткие образцы из застеклованных полимеров герметизируют с помощью вакуумной смазки, наносимой тонким слоем между образцом и внутренней полированной поверхностью нижней камеры ячейки.

Схема высоковакуумной установки для определения газопроницаемости полимерных материалов приведена на рис. 45.

Для увеличения диапазона измеряемых давлений можно использовать манометры Мак-Леода со ступенчатыми капиллярами или устанавливать дополнительные U-образные манометры¹⁵. Для определения проницаемости полимерных пленок легкоконденсирующимися парами применяют манометры Мак-Леода с подогреваемыми капиллярами^{16, 17}. С целью увеличения чувствительности и автоматизации регистрации показаний манометров

метры Мак-Леода могут быть заменены манометрами Пирани^{18, 40}, лампами ЛТ-2 с вакуумметром ВТ-1¹⁷ или специальными диафрагменными вакуумметрами^{19, 68}. Высоковакуумная установка с автоматической регистрацией давления описана в работе²⁰. На установке, предложенной в работе²¹, можно определять проницаемость пленок при различных степенях двухмерной деформации. На некоторых высоковакуумных установках для определения проницаемости материалов используется автоматический подогрев исследуемых газов¹²⁵.

Коэффициент проницаемости при использовании высоковакуумного манометрического метода рассчитывается по формуле:

$$P = \left[\left(\frac{V_k}{T_{оп}} + \frac{V_{сист}}{T_{сист}} \right) \frac{\Delta p}{760} 273 \right] \frac{760}{p} \frac{l}{A \Delta t} \left[\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} \right] \quad (11.1)$$

где p — давление газа в газовой камере; мм рт. ст.; l — толщина пленки, см; A — поверхность пленки, см²; Δp — увеличение давления в вакуумированной камере, мм рт. ст./с; Δt — время, соответствующее увеличению давления Δp ; V_k — объем вакуумированной камеры, см³; $V_{сист}$ — объем нетермостатированной части вакуумной системы, см³; $T_{оп}$ — температура опыта, К; $T_{сист}$ — температура комнаты, К. В квадратных скобках указан объем газа, прошедшего в вакуумированную камеру, приведенный к 0°C и 760 мм рт. ст.

Чувствительность определения коэффициентов проницаемости манометрическим высоковакуумным методом не превышает обычно $1 \cdot 10^{-12}$ см³·см/(см²·с·атм). К недостаткам высоковакуумного манометрического метода относятся слишком длительное время предварительного вакуумирования, сложность установок, напряжение, испытываемое пленками от перепада давлений, и необходимость работы только с обезвоженными пленками.

Манометрические методы при перепаде давления от атмосферного до 10^{-3} мм рт. ст.

Методы, относящиеся к этой группе, широко применяются для определения газопроницаемости полимеров. Ячейка изготавливается в виде двух камер с фланцами, между которыми зажимается образец. В одну из камер поступает исследуемый газ, вторая камера, вакуумированная с помощью форвакуумного насоса, соединяется с манометром. Для повышения чувствительности прибора объем камеры, соединенный с манометром, должен быть

по возможности минимальным (0,4—0,8 см³). Различные варианты такого типа манометрических приборов описаны в различных работах ^{23—37, 101, 109, 110}. Подробный анализ возможных ошибок манометрических приборов дан Шрюфером ³⁸ и Линовитским ¹²³. Общая схема прибора приведена на рис. 46.

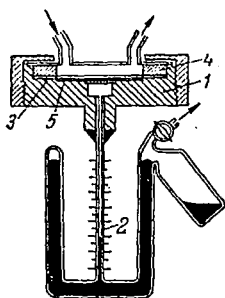


Рис. 46. Схема прибора для определения газопроницаемости с форвакуумным разряжением ¹²³:

1 — диффузионная ячейка; 2 — манометр; 3 — испытываемая пленка; 4 — уплотнительное кольцо; 5 — фильтровальная бумага.

Коэффициент проницаемости рассчитывается по формуле:

$$P = \left[\frac{V (p_2 - p_1)}{760} \cdot \frac{273}{T} \right] \cdot \frac{760}{p_6} \times \times \frac{l}{(t_2 - t_1) A} \left[\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} \right] \quad (11.2)$$

где V — объем нижней камеры; см³; T — температура, К; p_6 — давление газа в верхней камере прибора, мм рт. ст.; l — толщина испытываемой мембраны, см; $t_2 - t_1$ — продолжительность испытания, с; A — рабочая поверхность испытываемой мембраны, см²; $(p_2 - p_1)$ — разность давлений газа в нижней камере прибора, мм рт. ст. В квадратных скобках указан объем газа, прошедшего в нижнюю камеру, приведенный к 0 °С и 760 мм рт. ст.

Чувствительность определения коэффициентов проницаемости манометрическим форвакуумным методом достигает $1 \cdot 10^{-10}$ см³·см/(см²·с·атм). Достоинством метода является простота аппаратного оформления, быстрота определения и достаточно высокая степень точности по отношению к сухим и влажным газам. К недостаткам этого метода относится наличие перепада давления, вызывающего деформацию пленки при проведении испытания.

Манометрические методы при перепаде давлений от нескольких атмосфер до атмосферного

Ячейка делится испытываемой пленкой на две камеры, одна из которых сообщается с газом, находящимся под давлением выше одной атмосферы, а другая камера — с тем же газом, находящимся при атмосферном давлении. Таким образом, по обе стороны ячейки создается перепад давлений одного газа, определяющий направлен-

ный перенос газа через пленку. Повышение давления в замкнутой камере с газом, имеющим в начале эксперимента атмосферное давление, регистрируется по манометру. Данный метод определения проницаемости используется ограниченно^{33, 39, 98}. К недостаткам метода относится малая чувствительность, применение высоких давлений, деформация мембраны и трудность термостатирования.

Волюмометрические методы

Определение газопроницаемости с помощью волюмометрических методов основано на непосредственном измерении объема газа, прошедшего через мембрану. Испытуемая мембрана разделяет ячейку на две камеры, в одну из которых подается газ под давлением выше атмосферного, а другая, заполненная тем же газом, но при атмосферном давлении, соединяется с каким-либо приспособлением для измерения объема. Коэффициент проницаемости P рассчитывается по формуле

$$P = \frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{l}{S(p_1 - p_2)} \left[\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} \right] \quad (11.3)$$

где ΔV — изменение объема газа при 0°C и 760 мм рт. ст., прошедшего через мембрану за время Δt ; l — толщина мембраны, см; S — поверхность мембраны, см²; $p_1 - p_2$ — разность давлений по обе стороны мембраны, атм.

В некоторых приборах в процессе измерения изменяется объем газа V в диффузионной ячейке и его давление.

В приборах, описанных в работах^{37, 38, 41, 80, 105, 106}, вторая камера соединена с горизонтально расположенным капилляром, содержащим каплю ртути. Зная диаметр капилляра и путь капли в капилляре за данное время, можно определить объем газа, прошедшего через пленку. Установки для определения газопроницаемости с измерением объема предложены также в работах^{42, 43, 47}. Можно определять газопроницаемость как сухих, так и влажных газов^{37, 38, 111}, что важно при исследовании свойств пленок, применяемых для упаковки продуктов. Улучшенный вариант прибора⁴⁴ позволяет проводить определение в пределах 0—150°C и давлении 1—10,5 атм. Анализ работы приборов с волюмометрическим способом

замера и сравнение их с приборами, действующими по манометрическому принципу, приведены в работах^{38, 45, 107}.

В Советском Союзе для технических определений газопроницаемости часто используется прибор фирмы «Zwick»¹⁷², позволяющий измерять объем прошедшего газа при перепаде давлений в несколько атмосфер. Прибор удобен в работе. Необходимый перепад давлений обеспечивается за счет использования баллона со сжатым газом. Волюмометрические методы определения газопроницаемости полимеров не получили широкого распространения главным образом из-за трудности термостатирования и малой чувствительности метода.

Весовые методы

Весовые, или гравиметрические, методы основаны на определении массы вещества, прошедшего через полимерную мембрану. Определение газопроницаемости по массе прошедшего через мембрану газа обычно не производится, так как количество газа в этом случае очень мало и масса его не может быть определена с достаточной степенью точности. Эти методы нашли широкое применение для определения паропроницаемости пленочных материалов^{45–52, 116, 133}.

В некоторых случаях фиксируется не потеря массы за счет улетучивания паров через мембрану, а привес поглотителя в замкнутой камере за мембраной. Для этой цели используют сорбционные установки с весами Мак-Бена^{17, 60}. Гравиметрический метод определения проницаемости, основанный на этом принципе, предложен в работе⁵⁴. Непрерывный весовой метод определения проницаемости описан в работах^{174, 175}.

Концентрационные методы

Концентрационные методы основаны на определении количества газа по его концентрации в замкнутой камере известного объема или в потоке, омывающем обратную сторону мембраны с постоянной скоростью. Концентрационные методы можно применять в изостатических и астатических условиях измерения. По способу измерения концентрации проникшего вещества эти методы подразделяют на несколько групп.

Химические методы

Концентрацию газа, прошедшего через пленку в замкнутую камеру известного объема, определяют путем его поглощения химическим реагентом. Иногда используется инертный газ-носитель, омывающий обратную сторону пленки, пробы которого периодически анализируются.

Количество поглощенного газа определяют титрованием, калориметрическим, полярографическим⁹⁵ или иными методами. Амеронген⁵⁵ определял проницаемость мембран по отношению к двуокиси углерода и водороду. Двуокись углерода поглощали натронной известью, а водород сжигали под раскаленной платиновой спиралью; количество образовавшейся воды определяли весовым путем. Аналогичные устройства описаны в работах^{56, 57}. Недавно предложен метод⁵⁹ определения проницаемости пленок соляной кислотой, с отдельным поглощением HCl и H_2O . В настоящее время химические методы определения концентрации прошедшего через пленку газа почти не используются в связи с большими затратами времени на одно определение и малой чувствительностью метода.

Оптические методы

Концентрация газа, прошедшего через испытываемую пленку, можно определить по изменению оптических свойств газовой смеси в замкнутом объеме или потоке газа-носителя. Так Эдвардс⁶¹ и Френцель⁶² определяли проницаемость мембран по измерению показателя преломления газа в потоке, омывающем мембрану. Для определения показателя преломления использовали газовые интерферометры Габер — Лева. Позднее этот метод был усовершенствован Ханусеком⁶³. Проницаемость мембраны можно определять одновременно несколькими газами с помощью спектрофотометрии⁶⁴. Оптические методы в настоящее время практически не применяются из-за малой чувствительности.

Методы, основанные на измерении теплопроводности газов

Дейнес⁶⁵ впервые предложил метод определения газопроницаемости, основанный на зависимости скорости охлаждения нагретой платиновой спирали от концентрации

H_2 и He в воздухе. Платиновая спираль является одним из плеч моста Уинстона, в диагональ которого включен гальванометр. Охлаждение спирали приводит к уменьшению сопротивления проволоки плеча и, следовательно, к разбалансу моста. Показания гальванометра градуируются непосредственно в процентах концентрации H_2 и He. Пользуясь данным принципом, Шекспир разработал серию приборов для определения газопроницаемости⁶⁶. Различные модификации этих приборов

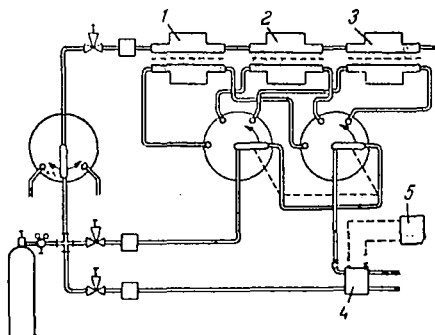


Рис. 47. Схема установки для определения газопроницаемости по измерению теплопроводности газов в потоке¹²⁷:

1—3—диффузионные ячейки; 4—детектор (катарометр); 5—регистратор.

описаны в работах^{40, 64, 67, 68}. Розен и Сингльтон⁶⁹, используя чувствительные термистры, предложили удобную схему прибора для определения проницаемости с автоматической регистрацией результатов. Недавно⁷⁰ была предложена новая схема прибора с детектором для определения проницаемости по теплопроводности газов в потоке. Согласно этому методу, исследуемая мембрана из полимерного материала с одной стороны омывается потоком изучаемого газа или пара, а с другой — потоком несущего газа — гелия. Концентрация газа или пара, прошедшего через мембрану, определяется непрерывно в потоке гелия¹²⁴. Схема прибора приведена на рис. 47. В приборе используется одновременно три диффузионные ячейки 1, 2, 3, через верхние камеры которых

пропускается исследуемый газ, а нижние камеры служат коллекторами газа, прошедшего через испытываемые полимерные мембраны. Нижние камеры ячеек при помощи кранов присоединяются к чувствительному детектору по теплопроводности 4, который применяется для анализа состава газов. Концентрация газа, прошедшего через мембрану в нижнюю камеру ячейки, постоянна и регистрируется. Зная концентрацию исследуемого газа, время прохождения газа и площадь мембраны, можно легко рассчитать коэффициент проницаемости.

Динамический метод измерения проницаемости по изменению теплопроводности может быть с успехом применен для одновременного определения коэффициентов проницаемости и диффузии в изостатическом режиме¹²².

Приборы, основанные на изменении теплопроводности газов в зависимости от концентрации, удобны в работе, достаточно чувствительны, но требуют периодической градуировки. При работе в широком диапазоне температур необходима градуировка по всему температурному интервалу.

Специфические методы

Эти методы основаны на использовании специфических свойств газов и паров. Например, методика определения проницаемости кислорода⁶⁴ основана на его резко выраженных парамагнитных свойствах.

Введение в полимер красителей, люминесценция которых тушится кислородом, может быть использовано для определения кислородопроницаемости полимеров^{94, 180}. Было показано, что процесс тушения зависит лишь от концентрации и подвижности кислорода, растворенного в полимере. Большим достоинством метода является то, что используемый образец может быть в виде пленки, порошка или волокна. Полученные методом гашения люминесценции данные о проницаемости^{96, 97} хорошо согласуются с данными других методов.

Проницаемость полимеров газами и парами можно определить также с помощью радиоактивных элементов. В работах⁷¹⁻⁷⁴ определяли проницаемость полимеров двуокисью углерода, содержащей ^{14}C . Органические соединения, меченные ^{14}C , служат для определения

проницаемости полимеров парами многих жидкостей⁷⁵. Работы^{17, 48, 76} рекомендуют методы определения влагопроницаемости полимеров с помощью тритиевой метки. В нейтронно-активационном методе определения аргонпроницаемости полимерных пленок концентрацию аргона находили по наведенной активности измерением с помощью сцинтилляционного гамма-масс-спектрометра или на радиометре с газоразрядным счетчиком⁷⁷.

Изотопные методы определения проницаемости применяются ограниченно в связи с особыми условиями использования изотопов.

Метод газовой хроматографии

Использование метода газовой хроматографии для анализа газовых смесей оказалось весьма перспективным при определении проницаемости полимерных мембран. Впервые хроматографический анализ газов для

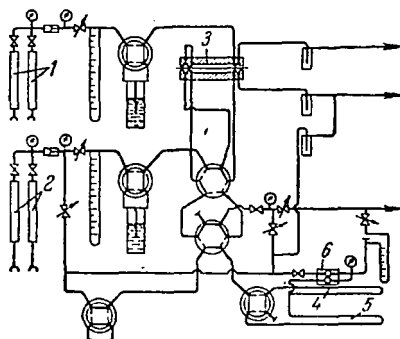


Рис. 48. Схема установки для определения газопроницаемости с помощью газового хроматографа⁷⁹:

1 — испытуемый газ; 2 — газ-носитель; 3 — диффузионная ячейка; 4, 5 — хроматографические колонки; 6 — детектор.

определения проницаемости был предложен Фрикке⁷⁸. Детальная работа по определению проницаемости этим методом была опубликована Нибергалем⁷⁹. Схема установки для определения проницаемости полимерных пленок приведена на рис. 48⁷⁹. Основными элементами установки являются диффузионная ячейка 3, состоящая из двух камер, разделенных полимерной мембраной, и хроматограф 4, 5, который используется для анализа состава газов, прошедших через мембрану. Установка

снабжена барботерами с растворами солей, позволяющими поддерживать заданную влажность газа в процессе испытания. Забор проб газа, промывка камеры и передача пробы газа на анализ в хроматограф производятся с помощью систем кранов, изображенных на схеме установки. Применение хроматографического анализа газов для определения проницаемости описано в работах ^{81, 82, 188, 189, 192}. Метод газовой хроматографии позволяет находить газопроницаемость изостатическим путем, т. е. при условии сохранения равных абсолютных давлений газов по обе стороны пленки, но при разности соответствующих парциальных давлений газов. При изостатическом способе определения пленка не деформируется, так как в ней не возникает напряжений, зависящих от перепада абсолютных давлений.

Газовая хроматография может быть использована для определения проницаемости одной пленки одновременно несколькими газами с последующим разделением газов на хроматографической колонке, а также при определении проницаемости пленок сухими и влажными газами в широком интервале температур и значений коэффициентов проницаемости. Чувствительность метода достигает ⁷⁹ $5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм})$. Газо- и паропроницаемость полимерных пленок можно с успехом определять на отечественных хроматографах «Цвет», ХЛ-6, ХЛ-7М и др.

Для нахождения проницаемости пленок с помощью хроматографов обычно применяют диффузионные ячейки, представляющие собой две камеры, разделенные испытуемой пленкой. Одна из этих камер является измерительной, другая — служит для заполнения газом, используемым при испытании.

Количество газа, прошедшее через пленку в измерительную камеру диффузионной ячейки, можно определить с помощью хроматографа двумя способами. Сущность первого способа состоит в том, что пробы, прошедшие через пленку, отбирают шприцем из измерительной камеры диффузионной ячейки, а затем вводится в хроматограф для качественного и количественного анализа ^{78, 112, 113, 115}. Количество газа ΔQ , проходящее через пленку за время Δt , рассчитывается по формуле

$$\Delta Q = \Delta cV \quad (11.4)$$

где Δc — изменение концентрации газа в измерительной камере диффузионной ячейки за время Δt ; V — объем измерительной камеры диффузионной ячейки.

Чувствительность определения коэффициента проницаемости при этом способе зависит от объема измерительной камеры и площади пленки.

По второму способу измерительная камера диффузионной ячейки соединяется через кран-дозатор с газовой системой хроматографа и отбор пробы смеси газов, проходящих через пленку, осуществляется потоком газа-носителя.

Количество прошедшего через пленку газа можно найти путем периодической промывки измерительной камеры диффузионной ячейки потоком газа-носителя через определенные промежутки времени^{78, 81, 116–118}. Продолжительность промывания (отбора пробы) зависит от скорости газа-носителя, объема и формы измерительной камеры. Анализ смеси газов в этом случае записывается на хроматографе в виде дифференциальной кривой, каждый пик которой соответствует определенному газу.

Измерительную камеру диффузионной ячейки можно также промывать и непрерывным потоком газа-носителя. Количество прошедшего через пленку газа записывается на хроматограмме в виде интегральной кривой^{119–121, 193}. В этом случае для расчета количества газа, прошедшего через пленку, объем измерительной камеры диффузионной ячейки не нужен. Для полного вымывания газа, прошедшего через пленку, необходимо применять измерительные камеры специальной конструкции^{78, 81, 173}.

Рассмотренные способы определения проницаемости полимерных материалов методом газовой хроматографии позволяют считать, что способ отбора пробы из камеры диффузионной ячейки с помощью шприца мало перспективен вследствие низкой чувствительности и большой продолжительности определения. Однако этот прием можно успешно применять при определении герметичности изделий из полимерных материалов.

Проницаемость полимерных мембран в широком интервале температур¹²² целесообразно измерять с помощью диффузионной ячейки, соединенной с газовой системой хроматографа. Пробы в этом случае отбираются потоком газа-носителя из измерительной камеры

через определенные промежутки времени. Применение непрерывного потока газа-носителя через измерительную камеру диффузионной ячейки позволяет в одном эксперименте определять коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости одновременно¹²².

По сравнению с другими методами определения проницаемости полимерных материалов метод газовой хроматографии позволяет повысить точность и чувствительность измерения.

Масс-спектрометрические методы

Газопроницаемость полимерных материалов может быть определена масс-спектрометрическим методом анализа газа. Диффузионная ячейка состоит из двух камер, разделенных испытуемой пленкой, причем одна из камер соединяется с резервуаром, содержащим исследуемый газ, а вторая камера — с ионным источником масс-спектрометра. Перед началом эксперимента в ячейке создается высокий вакуум (остаточное давление порядка $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.). Газ, диффундирующий через пленку, поступает в ионный источник масс-спектрометра. Скорость его поступления непрерывно регистрируется самописцем в виде зависимости силы ионного тока от времени. Стационарное состояние переноса газа через мембрану характеризуется постоянством величины ионного тока.

Коэффициент проницаемости пропорционален силе ионного тока и может быть рассчитан по формуле

$$P = kI \frac{l}{pS} \quad (11.5)$$

где k — коэффициент пропорциональности; I — сила ионного тока при стационарном процессе переноса; l — толщина пленки; p — давление испытуемого газа; S — площадь образца пленки.

Схема установки для определения газопроницаемости с использованием масс-спектрометрического метода приведена на рис. 49. Диффузионная ячейка 2 состоит из двух камер, одна из которых соединяется с испытуемым газом 4, а другая — с измерительной частью, состоящей из масс-спектрометра и манометра Мак-Леода 3.

Специальные ячейки для определения проницаемости полимеров и растворимости газов в полимерах на установке с масс-спектрометром описаны в работе¹⁹⁷.

Метод масс-спектрометрического анализа при определении проницаемости полимеров с успехом был использован в работах⁸³⁻⁸⁶. В литературе описан метод определения газопроницаемости на масс-спектрометре с постоянной настройкой^{37, 88}. Метод масс-спектрометрического анализа газа обладает высокой чувствительностью

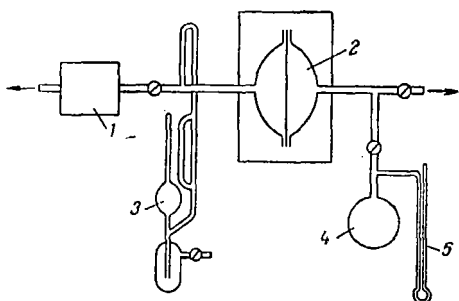


Рис. 49. Схема установки для определения газопроницаемости с помощью масс-спектрометра:

1 — ионный источник; 2 — диффузионная ячейка; 3 — манометр Мак-Леода; 4 — резервуар с газом; 5 — ртутный манометр.

[до $1 \cdot 10^{-14}$ см³·см/(см²·с·атм)] и позволяет определять P одновременно для нескольких газов, но требует применения высокого вакуума, вызывающего деформацию полимерных мембран.

Косвенные методы определения коэффициентов проницаемости полимеров

Коэффициент проницаемости полимера можно определить косвенным путем, пользуясь взаимосвязью основных параметров переноса P , D и σ .

Экспериментальное определение двух параметров переноса позволяет вычислить значение третьего параметра. Так, пользуясь методом Дейнеса — Баррера⁶, в одном эксперименте можно определить P и D , можно раздельно определить P и σ и вычислить D , наконец, по скорости сорбции и значению равновесной сорбции⁸⁹ можно найти значения D и σ и вычислить P .

Косвенные методы определения коэффициентов проницаемости имеют некоторые преимущества по сравнению с прямыми, так как они более чувствительны, не требуют тщательного краевого уплотнения образца и не связаны с возникновением напряжений в полимере при его испытании.

Если в прямых методах необходимо использовать пленки или мембраны, то при косвенном методе определения можно использовать образец полимера любой геометрической формы.

Ниже рассмотрены основные методы определения коэффициентов диффузии и растворимости газов и паров в полимерах, которые могут быть использованы для косвенного определения коэффициентов проницаемости.

Определение коэффициентов диффузии газов и паров в полимерах

Коэффициенты диффузии газов и паров в полимерах можно определить, зная:

время прохождения газами или парами полимерной мембраны в период неустановившейся скорости переноса;

скорость поглощения или выделения газа или пара образцом полимера;

послойное распределение концентрации в направлении диффузии за данное время;

скорость движения границы постоянной концентрации диффундирующего вещества в полимере;

изменение концентрации диффундирующего вещества в заданном месте образца полимера.

В каждом отдельном случае требуется специальное решение общего уравнения диффузии Фика при заданных конечных и начальных условиях эксперимента¹.

Ряд методов определения коэффициентов диффузии описан Баррером² и Иостом⁴. Метод ускоренного определения равновесного паропоглощения (Q_{∞}), коэффициентов диффузии D и энергии активации диффузии E_D экстраполяцией данных кратковременных испытаний при повышенных температурах на длительное время при низких температурах описан в работе¹³⁴.

Определение коэффициентов диффузии паров и газов в полимерах с одновременным определением коэффициентов проницаемости по методу Дейнеса — Баррера

Метод одновременного определения коэффициентов проницаемости и диффузии был предложен Дейнесом⁶⁵ и в дальнейшем широко использован в работах Баррера^{6, 7}.

Метод Дейнеса — Баррера основан на следующем принципе. Если газ приходит в соприкосновение с поверхностью предварительно эвакуированной от газа пленки, то должно пройти некоторое время, пока газ не появится с обратной стороны пленки. Это время зависит от коэффициента диффузии газа или пара в полимере.

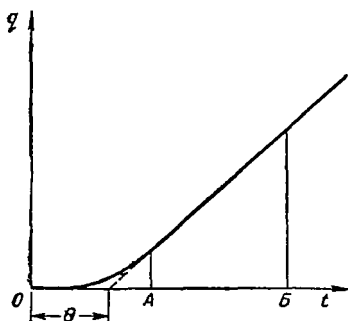


Рис. 50. Зависимость количества прошедшего через пленку газа от времени t : θ — «время отставания»; OA — нестационарный процесс переноса; AB — стационарный процесс переноса (проницаемость).

Первая часть процесса имеет нестационарный характер (рис. 50). После определенного времени давление в замкнутой камере за испытуемой пленкой начинает равномерно нарастать, что является признаком установления стационарного процесса. Период равномерного увеличения давления используется для расчета коэффициента газопроницаемости.

Отрезок θ , отсекаемый на оси абсцисс прямой стационарного процесса, соответствует времени, названному Дейнесом «временем отставания». Стационарный процесс переноса, характеризующий собственно проницаемость полимера, наступает через 3—4 θ .

Для установления связи между «временем отставания» θ и коэффициентом диффузии D Дейнес решал уравнение Фика при граничных условиях⁶⁵:

$$c = c_1 \quad \text{для } x = 0 \text{ и для всех } t$$

$$c = c_2 \quad \text{для } x = l \text{ и для всех } t$$

$$c = c_0 \quad \text{для } t = 0 \text{ и } 0 < x < l$$

где l — толщина пленки,

В результате установлено, что

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (11.6)$$

Выражение (11.6) позволяет вычислить коэффициент диффузии D по толщине пленки l и «времени отставания» θ .

Частные случаи решения уравнения Фика для получения в одном эксперименте коэффициентов проницаемости и диффузии были в дальнейшем подробно исследованы Фришем^{135, 136}, Иасудой и Станнетом¹³⁷.

Ошибки измерения коэффициента диффузии при проведении определений методом временного запаздывания проанализированы в работе¹⁸⁷.

По коэффициентам проницаемости и диффузии, полученным по методу Дейнеса, можно легко вычислить коэффициент растворимости σ (как частное от деления P/D).

Определение коэффициентов диффузии по скорости поглощения полимером газа или пара

Возможность применения метода Дейнеса — Баррера для определения коэффициентов диффузии и растворимости газов и паров в полимерах практически ограничена значениями $D = 10^{-9}$ см²/с, так как получение тонких и достаточно прочных полимерных пленок, необходимых для исследования, затруднительно из-за ряда технических причин. Более чувствительным является сорбционный метод, позволяющий измерять D порядка 10^{-11} см²/с.

Сущность метода заключается в следующем. Если однородную по толщине полимерную пленку поместить в атмосферу газа или пара, то при постоянном давлении и температуре через некоторое время установится равновесие, при котором растворенный газ или пар равномерно распределится по всему объему пленки. Если сорбция газа поверхностью пленки происходит с большей скоростью, чем диффузия внутри пленки, то скорость процесса растворения газа определяется только коэффициентом диффузии и последний может быть вычислен по изменению массы пленки в зависимости

от времени^{91, 99}. Для расчетов коэффициентов диффузии пользуются уравнениями (1.15), (1.19) и (1.20).

Экспериментальные данные для расчета коэффициентов P , D и σ в системах полимер — газ, полученные по «времени отставания» и скорости поглощения, обычно хорошо совпадают¹⁸⁵.

Описанный метод широко применяется для определения коэффициентов D и σ паров воды и органических жидкостей при диффузии в полимеры. Методика сорбционных экспериментов проста и заключается в определении изменения массы образца полимера, поглощающего пары, с помощью обычных весов Мак-Бэна¹³⁸. Схема сорбционной установки с использованием весов Мак-Бэна показана на рис. 51.

Сорбционные установки для определения коэффициентов D и σ паров воды и органических жидкостей в полимерах применялись в работах^{60, 89, 139, 140, 168–170}. В работе¹⁴¹ определялись константы растворимости и диффузии этилена в полиэтилене путем десорбции этилена из образца, подвешенного на пружинных весах в вакуумированном сосуда.

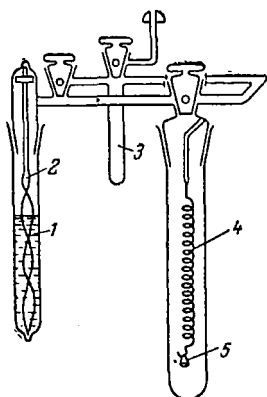
Рис. 51. Прибор с пружинными весами Мак-Бэна для изучения сорбции паров и газов⁵:

1—источник пара; 2—магнитная мешалка; 3—вымораживатель; 4—кварцевая пружина; 5—навеска полимера.

Фиг и Гест¹⁴² предложили для измерения диффузии паров в полимерных пленках использовать микровесы с автоматической регистрацией показаний. Измерение коэффициентов диффузии водорода в полиметилметакрилате весовым методом с помощью специальных высокочувствительных весов описано в работе¹⁷⁵.

Чувствительность метода сорбции с применением весов Мак-Бэна может быть повышена путем независимого взвешивания адсорбируемого вещества¹⁴³.

В отдельных случаях коэффициенты D и σ могут быть определены и для систем полимер — газ. Например, в работе¹⁴⁴ описана сорбционная установка для определения коэффициентов D газов CH_4 и CO_2 в по-



лиэтилентерефталате. Данным методом можно определять P , D и σ некоторых газов в каучуках и резинах⁹¹. Предложен метод определения D и σ по скорости выделения радиоактивных инертных газов из исследуемого полимерного материала⁹². Подобный метод успешно использован для изучения структурных переходов в полимерах⁹³. Трудность изготовления исходных образцов и необходимость подбора специальных изотопов ограничивают применение этого метода.

Определение коэффициентов диффузии по послойному распределению концентрации

Метод послойного распределения концентраций применяется главным образом для определения коэффициентов D при диффузии жидкостей или твердых тел в полимерах.

По истечении заданного времени от начала контакта полимера с диффундирующим в него веществом полимер можно механически разделить на слои, в которых химическим или физическим путем определяются концентрации диффундирующего вещества. Коэффициент диффузии D вычисляется по концентрационным кривым, снятым в заданное от начала опыта время^{145, 146}.

Метод послойного определения концентраций с помощью микрорадиограмм был применен Ричманом и Лонгом¹⁴⁷ при исследовании коэффициентов диффузии CH_3I в поливинилацетате.

Наиболее полную картину диффузионного процесса можно получить из кривой распределения концентрации по расстоянию. С этой целью Васенин, Чалых и Коробко¹⁹⁵ разработали микрометод фиксирования движущихся границ в системах полимер — растворитель, основанный на явлении многолучевой интерференции.

Бауер¹⁴⁸ предложил измерять концентрации в тонких пленках, пользуясь мягким излучением изотопов ^3H , ^{35}S , ^{14}C и др. Техника эксперимента по изучению распределения красителей в полимерных пленках изложена в работе¹⁴⁹.

В литературе описаны оптические методы, пригодные для исследования диффузии, главным образом в системах полимер — растворитель в широкой области

концентрации¹⁵⁰. По физическому процессу, положенному в основу метода, они подразделяются на рефрактометрические, интерференционные и колориметрические.

Определение коэффициентов диффузии по скорости движения границы постоянной концентрации

Метод определения коэффициентов диффузии по скорости движения границы постоянной концентрации применялся при изучении диффузии красителей, кислот¹⁵¹, растворителей¹⁵² и люминесцирующих веществ^{153, 154} в полимерах.

Баркер¹⁵⁵ применил данный метод для определения скорости диффузии кислорода и иода в поликарбонате и полиметилметакрилате, предварительно окрашенных радикалами, возникающими в полимерах под действием ионизирующих излучений. Граница диффузии определялась по изменению цвета радикалов. Был предложен¹⁵⁶ метод определения коэффициентов диффузии кислорода по гашению свечения добавок, фосфоресцирующих в УФ-лучах, в полиметилметакрилате. Коэффициенты диффузии кислорода в полиэтилентерефталате в широком температурном интервале (23—200 °C) определялись путем исследования превращения радикалов методом ЭПР¹⁵⁷.

Методы определения коэффициентов диффузии красителей в полимерных волокнах и мембранах с помощью данного приема описаны в работе¹⁵⁸.

Определение коэффициента диффузии по скорости изменения концентрации диффундирующего вещества

Метод использован при определении коэффициентов диффузии жидкостей в полимерах. Для измерения скорости изменения концентрации в данной точке системы могут быть использованы какие-либо физические свойства системы, например показатель преломления¹⁵⁹, электропроводность, радиоактивность^{160—162} и др.

Определение растворимости газов и паров в полимерах

Коэффициенты растворимости газов и паров в полимерах могут быть определены экспериментально^{9, 163}

или вычислены ^{6, 10, 164, 167} на основе известной зависимости $\sigma = P/D$.

Коэффициент растворимости и коэффициент диффузии можно определить на установках сорбционного типа измерением равновесного количества газа или пара, поглощаемого единицей объема полимера, или скорости поглощения. В связи с этим принято различать метод равновесной сорбции и динамический сорбционный метод.

Метод равновесной сорбции

Растворимость газов и паров в полимерах обычно определяют на сорбционных установках, на которых измеряют равновесное поглощение газа или пара образцом полимера заранее известного объема или массы. При определении растворимости газов и паров в полимерах принято считать, что весь газ или пар распределяется в объеме полимера и какой-либо концентрации молекул газа или пара на поверхности образца полимера (адсорбции) не происходит ¹³⁸.

Для замера количества поглощенного газа при определении растворимости применяют манометрический, хроматографический ¹⁹⁸, масс-спектрометрический ¹⁹⁷ и волюмометрический методы. Сорбционные установки для определения растворимости газов в эластомерах описаны в работах ^{9, 163, 167}. Для повышения точности замера количества поглощенного газа при определении растворимости в полимерах с малой величиной поглощения рекомендуется сводить к минимальному свободный объем установки.

В работах ^{165, 171, 183} для определения растворимости газов в полимерах выдерживают навеску полимера при повышенном давлении газа, после чего быстро создают вакуум и измеряют остаточное давление, по величине которого можно рассчитать количество выделившегося из образца газа. Метод позволяет определять с точностью до 3—5% растворимость газов в кристаллических полимерах.

Для определения растворимости паров в полимерах применяются обычно весовые методы ¹⁶⁶.

Динамический сорбционный метод

Динамический сорбционный метод, предложенный Михайловым и Тарасовой^{17,90}, позволяет за сравнительно короткое время определить величины P , D и σ , не дожидаясь установления равновесного состояния. Авторы исходили из уравнения, предложенного Эндрюссом и Джонсоном¹⁰⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crank J. Mathematics of diffusion. Oxford University Press. 1956. S. p. 366.
2. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., Издательство, 1948. См. с. 420.
3. Jost W. Diffusion, Methoden der Messungen und Auswertung. Darmstadt, 1957. 176 p.; Jost W. Diffusion in Solid, Liquids and Gases. Acad. Press. S. p. 120.
4. Роджерс К. Конструкционные свойства пластмасс. М., «Химия», 1967. См. с. 193.
5. «Diffusion in Polymers». Eds J. Crank, S. Park. N. Y., Acad. Press, 1968. 452 p.
6. Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 35, № 5, 628 (1939).
7. Barrer R. M., Skirrow G. J., Polymer Sci., 3, № 4, 549 (1948).
8. Rogers C. E., Meyer J. A., Stannett V. T., Szwarc M., Tappu, 39, 737 (1956).
9. Amerongen G. J., J. Appl. Phys., 17, № 11, 972 (1946).
10. Amerongen G. J., J. Polymer Sci., 5, № 3, 307 (1950).
11. Yasuda H. J., J. Polymer Sci., 57, 907 (1958).
12. Müller F. H., Physik. Zeitschr., 42, № 2/3, 48 (1941).
13. Bixler H. J., Rev. Sci. Instrum., 31, 1155 (1960).
14. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A., J. Appl. Phys., 34, № 1, 13, (1963).
15. Тихомирова Н. С., Малинский Ю. М., Карпов В. Л., Высокомолекуляр. соед., 2, № 2, 221 (1960).
16. Doty P. M., Aiken W. H., Mark H., Ind. Eng. Chem. (A. E.), 16, № 11, 686 (1944).
17. Михайлов М. М. Влагопроницаемость органических диэлектриков. М.—Л., Госэнергоиздат, 1960. 163 с.
18. Meares P. J., J. Am. Chem. Soc., 76, № 13, 3415 (1954).
19. Frisch H. L., J. Chem. Phys., 40, № 8, 2293 (1964).
20. Tikhomirov B. P., Hopfenberg H. B., Stannett V., Williams J. L., Makromol. Chem., 118, 177 (1968).
21. Кретьова Л. И., Маннин В. Н., Лаврентьев В. В., Пласт. массы, № 7, 68 (1969).

22. Huldý H. J., J. Appl. Polymer Sci., 8, № 6, 2883 (1964).
23. Elder L. W., Mod. Packaging, 16, 69 (1943).
24. King G., Trans. Faraday Soc., 41, 479 (1945).
25. Sarge T. W., Ind. Eng. Chem. (A. E.), 19, № 6, 396 (1947).
26. Shuman A. C., Ind. Eng. Chem. (A. E.), 16, № 1, 58 (1944).
27. Simril V. L., Hershberger A., Mod. Plast., 27, № 11, 95 (1950).
28. Cernia E., Materie plast., 22, № 5, 361 (1956).
29. Знаменский Н. Н. Полимерные материалы в молочной промышленности. М., «Пищевая промышленность», 1967. См. с. 33.
30. Ишевский Г. М., Тара и упаковка. Бюлл. № 5. Калуга, изд. ЦНИИТУ, 1952. См. с. 8.
31. Cartwright L. C. Anal. Chem., 19, № 6, 393 (1947).
32. Heilman W., Tammela V., Meyer J. A., Stannett V., Szwarc M., Ind. Eng. Chem., 48, № 4, 821 (1956).
33. Aitken A., Barrer R. M., Trans. Faraday Soc., 51, № 1, 116 (1955).
34. Brown W. E., Sauber W. J., Mod. Plast., 36, № 12, 107 (1959).
35. ASTM D 1434 — 58. Манометрический метод.
36. Buchner N., Schricker G., Kunststoffe, 50, № 3, 156 (1960).
37. Becker K., Kunststoffe, 54, № 3, 155 (1964).
38. Schrüfer W., Kunststoffe, 46, 143; 46, 270 (1956).
39. Major C. J., Mod. Packaging, 35, 119 (1963).
40. Natley H. T., J. Appl. Chem., 13, 107 (1963).
41. Brubaker D. W., Kammermeyer K., Ind. Eng. Chem., 44, № 6, 1465 (1952); Anal. Chem., 25, № 3, 424 (1953); Ind. Eng. Chem., 45, № 5, 1148 (1953).
42. Czuha M., India Rubb. World, 130, № 2, 207 (1954).
43. Edwards D. C., Rubb. Age, 78, 550 (1956).
44. Stern S. A., Sinclair T. F., Gareis P. J., Mod. Plast., 42, № 2, 154 (1964).
45. Stern S. A., Gareis P. J., Sinclair T. F., Mohr P. H., J. Appl. Polymer Sci., 7, 2035 (1963).
46. Zinowitzki V., Koffman W., Kunststoffe, 55, 765 (1965).
47. Бык Е. Ш., Кирсанова Р. П., Ж. физ. хим., 34, № 12, 2844 (1960).
48. Taylor R. L., Herrman D. B., Kemp A. R., Ind. Eng. Chem., (I. E.), 28, № 11, 1255 (1936).
49. Payne H. F., Gardner H., Ind. Eng. Chem., 29, № 8, 893 (1937).
50. Berry W., Plastics, London, 9, 33 (1945).
51. Carson F. T., Paper Trade J., 125, № 19, 120 (1947).
52. Deeg G., Frosch C. S., Mod. Plast., 22, 155 (1944).
53. ASTM D 269 — 42T.

54. Бельник А. Р., Пойманов А. М., Волков В. А., Ж. физ. хим., 41, № 8, 2110 (1967).
55. Amerongen G. J., Rev. Gen. du Caut., 21, № 3, 50 (1944).
56. Davis D. V., Mod. Packaging, 19, 145 (1946).
57. Prager S. J., Long F. A., Am. Chem. Soc., 73, 4072 (1951).
58. Smith F. R., Kleiber M., Ind. Eng. Chem. (AE), 16, 586 (1944).
59. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. П., Зав. лаб., 34, № 7, 892 (1968).
60. Вознесенский С. А., Дубников Л. М., Ж. физ. хим., 6, № 10, 1366 (1935).
61. Edwards J. D., J. Am. Chem. Soc., 39, 2382 (1917).
62. Frenzel W., Chem. Ztg., 43, 30 (1919).
63. Hanousek J., Verpackungs Rundsch., 14, 51 (1953).
64. Lyssy G. H., Mohler H., Mitt. Gebiete Lebensmittelunters., 55, 170 (1955).
65. Daynes H. A., Proc. Royal Soc., 97, № A685, 273 (1920).
66. Daynes H. A., Gasanalysis by measurement of thermal conductivity. Cambridge University Press, 1933. S. p. 250.
67. Рейтлингер С. А., Панюнина Л. А., ЖПХ, 12, № 6, 886 (1939).
68. Beckman W., Seider M. H., Koll.-Z. u. Z. Polymer, 220, № 2, 97 (1967).
69. Rosen B., Singleton J. H., J. Polymer Sci., 25, № 109, 225 (1957).
70. Ziegel K. D., Friendsdorff H. K., Blaik D. E., J. Polymer Sci., pt. A-2, 7, № 5, 809 (1969).
71. Kirshenbaum A. D., Streng A. G., Dunlop W. B., Rubb. Age, 74, № 6, 903 (1954).
72. Kirshenbaum A. D., Streng A. G., India Rubb. World, 127, № 1, 89 (1952).
73. Brandt W. W., Anysas G. A., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 5, 1919 (1963).
74. Brandt W. W., Lyman D. J., Caso S. M., Koll.-Z. u. Z. Polymer, 199, № 2, 104 (1964).
75. Park G. S., Trans. Faraday Soc., 57, 2314 (1961).
76. Финкель Э. Э., Ж. физ. хим., 31, № 5, 1650 (1957).
77. Абрамс И. А., Линде Я. Я., Пелекис Л. Л., Тауре И. Я., Изв. АН Латвийской ССР, физ. техн., № 3, 41 (1965).
78. Fricke H. L., Package Eng., 7, 31 (1952).
79. Niebergall H., Kunststoffe, 58, № 3, 242 (1968).
80. Zaudenslager K. D., Rac S. F., Mod. Packag., № 40, 139 (1967).
81. Gautheret J. M., Plast. mod. élastomères, 21, № 3, 107 (1969).

82. Манин В. А., Громов А. Н., Ковалкин М. А., Кротова Л. И. В сб. «Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них». М., 1953. См. с. 85.
83. Norton F. J., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 5, 1649 (1962).
84. Eschbach H., Jaesckel R., Müller D. Z., Naturforsch., 18a, 434 (1963).
85. Eustache H., Ind. plast. mod. élastomères, 17, № 7, 107 (1965).
86. Eustache H., Jacquot P., Mod. Plast., 45, № 10, 163 (1968).
87. Абрамс И. А., Линде Я. Я., Пелекис Л. Л., Тауре И. Я., Изв. АН Латвийской ССР, физ. техн., № 6, 37 (1964).
88. Пойманов А. М., Бельник А. Р., Монсеев В. Н., Механика полимеров, № 2, 371 (1968).
89. Журков С. Н., Рыскин Г. Я., Ж. техн. физ., 24, № 5, 797 (1954).
90. Михайлов М. М., Тарасова М. П., Ж. техн. физ., 24, № 11, (1957).
91. Carpenter A. C., Twiss D. T., Ind. Eng. Chem (A. E.), 12, № 2, 99 (1940).
92. Заборенко К. Б., Нитцольд Д., Бакеев Н. Ф., Высокомол. соед., А9, 240 (1967).
93. Нитцольд Д., Заборенко К. Б., Курбанов Х. Т., Козлов П. В., Высокомол. соед., А11, № 10, 2135 (1969).
94. Захаров И. А., Шакина Т. В., Алесковский В. Б., Высокомол. соед., Б11, № 11, 831 (1969).
95. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э., Иванчева И. П., Зав. лаб., 35, № 2, 201 (1969).
96. Jones P. F., Polymer Sci., B6, № 7, 487 (1968).
97. Harmats E. J., Unterleitner F. C., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 5, № 1, 22 (1964).
98. Coleman J., Kammermeyer K., Mod. Plast., 39, № 11, 135 (1962).
99. Custer J. F., J. Polymer Sci., 2, 301 (1947).
100. Andrews D., Jolmiston J., J. Am. Chem. Soc., 46, 640 (1924).
101. Harper B. G., J. Appl. Polymer Sci., 1, 50 (1959).
102. Phillips I., Bartlett D. V., Brit. Plast., 34, № 10, 533 (1961).
103. Alter H., J. Polymer Sci., 57, 926 (1962).
104. Stern S. A., J. Polymer Sci., pt. A-2, 6, № 11, 1931 (1968).
105. Пат. ФРГ 1063832 (1950).
106. Пат. США 2755660 (1956).
107. Jedlinski Z., Paint, pigments, Verms, 38, 556 (1952).
108. Рейтлингер С. А., Прохоров Г. В., Капанин В. В. В кн. «Труды ЦНИЭКИТУ». Вып. VII. Калуга, 1971, См. с. 107.

109. DIN, 53380.
110. Каталог фирмы «Ceast» (Торинно, Италия), прибор «Dow Red 6129C».
111. Becker K., *Package Eng.*, 11, № 11, 100 (1966).
112. Kunz W. B., Coriwell T. K., *Tappi*, 45, № 7, 585 (1962).
113. Газиёв Г. А., Барков А. С., Сотников Е. Е., Фаустова Д. Г., Гуськова Н. И., Рейтлингер С. А., *Каучук и резина*, № 1, 50 (1970).
114. Smyser H. D., *Package Eng.*, 5, 71 (1970).
115. Gillerf S. G., Regas D., *Package Eng.*, 14, № 1, 66 (1969).
116. Ferrari A. G., *Mod. Plast.*, 41, № 10, 153 (1964).
117. Stern S. A., Jobbins R. M., *Am. Chem. Soc., Polymer Prepr.*, 10, № 2, 1078 (1969).
118. Huang R. Y., Kanitz R. J., *Am. Chem. Soc., Polymer Prepr.*, 10, № 2, 1082 (1969).
119. Ziegel R. D., Frensdorff H. K., Blair D. E., *J. Polymer Sci.*, pt. A-2, 7, № 5, 809 (1969).
120. Caskey T. L., *Mod. Plast.*, 45, № 4, 148 (1967).
121. Pasternak R. A., Schimscheimer J. F., Heller G., *J. Polymer Sci.*, pt. A-2, 8, № 3, 467 (1970).
122. Pasternak R. A., McNulty J. A., *Mod. Package*, 43, № 5, 89 (1970).
123. Linowitzki V., *Kunststoffe*, 61, № 3, 188 (1971).
124. Pasternak R. A., Schimscheimer J. F., Heller J., *Am. Chem. Soc., Polymer Prepr.*, 10, № 2, 1234 (1969).
125. Jeschke D., Stuart H. A., *Z. Naturforsch.*, № 16a, 37 (1961).
126. Ayer J. E., Schmidt D. R., Mayfield R. M., *J. Appl. Polymer Sci.*, 3, № 7, 1 (1960).
127. Eby R. K., *J. Appl. Phys.*, 35, № 9, 2720 (1964).
128. Рейтлингер С. А., Диссертация, М., 1967.
129. Vieth W. R., Alcalay H. H., Frabetti A. J., *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, № 5, 2125 (1964).
130. Малинский Ю. М., Орловская Т. Т., Каргин В. А., *ДАН СССР*, 160, № 5, 1128 (1965).
131. Ito Y., *Chem. High Polymer*, 17, № 183, 397 (1960).
132. Козлов П. В., Коростылев Б. Н., *Ж. физ. хим.*, 31, № 3, 653 (1957).
133. Steinhaus R., *Kunststoffe*, 55, № 10, 768 (1965).
134. Rowen J. W., Laudenslager R. K., *Mod. Plast.*, 36, № 3, 222 (1958).
135. Frisch H., *J. Phys. Chem.*, 61, № 1, 93 (1957).
136. Frisch H., *J. Phys. Chem.*, 63, № 8, 1249 (1959).
137. Yasuda H., Stannett V., *J. Polymer Sci.*, 57, № 165, 907 (1962).

138. Мак-Бэн Д. В. Сорбция газов и паров твердыми телами. М.—Л., ОНТИ, 1934. См. с. 265.
139. Prager S., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., 73, 4072 (1951).
140. Kokes R. J., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., 75, № 24, 6142 (1953)
141. Герасимов Г. Н., Абкин А. Д., Хомиковский П. М., Высокомол. соед., 5, № 4, 749 (1963).
142. Vieweg R., Gast Th., Kunststoffe, 34, 117 (1944).
143. Дубинин М. М., Вестник АН СССР, № 3, 19 (1949).
144. Michaels A. S., Vieth W. R., Kuryla W. G., Gehman S. D.; J. Polymer Sci., 28, № 116, 129 (1958).
145. Бромберг А. В., Коллоид. ж., 11, № 4, 211 (1949).
146. Garvie V. M., Neale S. M., Trans. Faraday Soc., 34, 335 (1938).
147. Richman D., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., 82, № 3, 509 (1960).
148. Bauer S. H., Coll. Sci., 12, № 5, 460 (1957).
149. McGregor R., Peters R. H., Petropoulos J. H., Trans. Faraday Soc., 58, № 4, 771; № 5, 1045, 1054 (1962).
150. Чалых А. Е., Васенин Р. М. Научные труды МТИЛП, сб. 30, 192 (1964).
151. Dolezal B., Chem. průmysl, 6, № 7, 281 (1956).
152. Fujita H., J. Chem. Phys., 21, 700 (1953).
153. Берман М. Л. В сб. «Методы люминесцентного анализа». Минск, АН БССР, 1960. См. с. 94.
154. Кузьминский А. С., Рейтлингер С. А., Шемастина Е. В., ДАН СССР, 98, № 4, 611 (1954).
155. Barker R. E., J. Polymer Sci., 58, № 166, 553 (1962).
156. Normats F. J., Unterleiner F. C., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 5, № 1, 22 (1964).
157. Цветков Ю. Д., Лебедев Я. С., Воеводский В. В., Высокомол. соед., 1, № 10, 1519 (1959).
158. Виккерстаф Т. Физическая химия крашения. М., Госхимиздат, 1956. См. с. 280.
159. Чалых А. Е., Васенин Р. М., ДАН СССР, 161, № 5, 1146 (1965).
160. Жуховицкий А. А., Геодакян В. А., Ж. физ. хим., 29, № 7, 1334 (1955).
161. Жуховицкий А. А., Геодакян В. А., ДАН СССР, 102, № 2, 301 (1955).
162. Park G. S., Trans. Faraday Soc., 57, № 12, 2314 (1961).
163. Venable Ch. S., Fuwa T., Ind. Eng. Chem., 14, 139 (1922).
164. Carpenter A., Trans. Faraday Soc., 43, № 299, 529 (1947).
165. Michaels A. S., Parker R. B., J. Phys. Chem., 62, № 12, 1604 (1958).

166. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М. Госиздатинлит, 1948. См. с. 340.
167. Beckmann W., Seider M. N., Koll.-Z. u. Z. Polymer, 220, № 2, 97 (1967).
168. Rogers C. E., Frisch H. L., Solution and Diffusion in polymers, Inter. Science Div. J. Wiley and Sons, N. Y., 1964.
169. Rogers C. E., Meyer J. A., Stannett V. T., Schwarz M., Tappi, 39, 741 (1956).
170. McCall D. W., Slichter W. P., J. Am. Chem. Soc., 80, № 8, 1861 (1958).
171. Williams J. L., Peterlin A., Macromol. Chem., 120, 215 (1968).
172. Каталог фирмы «Zwick» (ФРГ), № Z-170 с ультратермостатом фирмы «Бр. Хааке» (Берлин, ФРГ).
173. Gilbert S. G., Package Eng. 14, № 1, (1969).
174. Ямалеев К. М., Пласт. массы, № 11, 65 (1968).
175. Волобуев П. В., Купряжкин А. Я., Суетин П. Е., Высокомол. соед., А14, № 2, 489 (1972).
176. Kishimoto A., Matsumoto K., J. Polymer Sci., pt. A2, № 2, 679 (1964).
177. Li N. N., Henley E. J., A. I. Ch. E. Journal, 10, № 5, 666 (1964).
178. Stern S. A., Fang S. M., Jobbins R. M., J. Macromol. Sci., B5, № 1, 41 (1971).
179. Li N. N., Long R. B., A. I. Ch. E. Journal, 15, № 1, 73 (1969).
180. Захаров И. А., Шакина Т. В., Алесковский В. Б., Ж. прикл. спектроскопии, 12, № 4, 703 (1970).
181. Stern S. A., Jobbins R. M., Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 10, № 2, 1078 (1969).
182. Lundberg J. L., Mooney E. J., Rogers C. E., J. Polymer Sci., pt. A-2, 7, № 5, 947 (1969).
183. Vieth W. R., Sladek K. J., J. Coll. Sci., 20, № 9, 1014 (1965).
184. Lundberg J., J. Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 7, № 2, 460 (1966).
185. Beckmann W., Seider M. H., Koll.-Z. u. Z. Polymer, 220, № 2, 97 (1967).
186. Katz R., Munk B. F., J. Oil. and Colour Chem. Assoc., 52, № 5, 418 (1969).
187. Siegel R. D., Coughlin R. W., J. Appl. Polymer Sci., 14, № 12, 3145 (1970).
188. Yasuda H., Rosengren K., J. Appl. Polymer Sci., 14, № 11, 2839 (1970).
189. Riemschneider R., Riedel E., Z. Naturforsch., 236, № 1, 116 (1968).
190. Кирилюк В. В., Беляев Н. М., Санин Ф. П., Тихий В. Г., Надолинный Б. А., Гидроаэромеханика и теория упругости, Харьков, № 10, 75 (1969).

191. Osborn J. O., Kammermeyer K., Laine Roney, J. Appl. Polymer Sci., 15, № 3, 739 (1971).
192. Riemschneider R., Riedel E., Angew. Makromol. Chem., 16—17, 345 (1971).
193. Pasternak R. A., Schimscheimer J. F., Heller J., J. Polymer Sci., pt. A-2, 8, № 3, 467 (1970).
194. Chupik L., Sedláček J., Angew. Makromol. Chem., 16—17, 221 (1971).
195. Васенин Р. М., Чалых А. Е., Коробко В. И., Высокомол. соед., 7, № 4, 593 (1965).
196. Ashworth-A. J., Chem. and Ind., № 50, 1432 (1971).
197. Иващенко Д. А., Кротов В. А., Талакин О. Г., Фукс Е. В., Высокомол. соед., А14, № 9, 2109 (1972).
198. Deas Th. M. J., Hofer H. H., Dole M., Macromolecules, 5, № 2, 223 (1972).
199. Миркин М. А., Чебаков В. М., Механика полимеров, № 2, 344 (1973).
200. Frisch H., Schonhorn H., Kwei T. K., J. Elastoplast, 3, 214 (1971).

Сергей Александрович Рейтлингер
Проницаемость полимерных материалов

Редактор *А. А. Рогойлина*
Технический редактор *Г. И. Косачева*
Художник *А. Я. Михайлов*
Корректор *Г. Н. Сидорова*

Т-14907 Сдано в наб. 18/VI 1973 г. Подп. к печ. 7/IX 1973 г.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 14,28. Уч.
изд. л. 14,68 Тираж 3600 экз. Заказ № 686. Изд. № 308. Цена 1 р. 63 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 23

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
198052 Ленинград, Л-53, Измайловский проспект, 29