

УДК 541.64:532.72

СОПОЛИАРАМИД КАК БАРЬЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ

© 2024 г. А. Ю. Алентьев^{а,*}, Р. Ю. Никифоров^а,
В. П. Шантарович^б, Н. А. Белов^а, Т. К. Мусина^с, И. В. Строева^с,
С. И. Бандурян^с, Н. Г. Шишкина^с

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^бФедеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия
«ООО "ЛИРСОТ"»

141009 Мытищи Московской обл., ул. Колонцова, 5, Россия

*e-mail: alentiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 04.03.2024 г.

После доработки 28.03.2024 г.

Принята к публикации 15.04.2024 г.

В работе были получены пленки гетероциклического сополиарамида, используемого на научно-производственном предприятии ООО "ЛИРСОТ" для получения высокопрочных полиарамидных нитей, исследованы газотранспортные характеристики для гелия, водорода, кислорода и диоксида углерода, методом аннигиляции позитронов исследованы параметры элементов свободного объема. Согласно полученным данным, исследованный сополиарамид относится к полимерам с высокими барьерными характеристиками и близок по свойствам к промышленным образцам термотропных жидкокристаллических сополиэфиров Vectra. Низкие значения газопроницаемости сополиарамида обусловлены пониженными значениями коэффициентов диффузии газов. Сравнение энергии активации проницаемости, диффузии и энтальпии сорбции газов показывает, что указанные величины также сопоставимы для этих барьерных полимеров. Данные, полученные методом газопроницаемости, подтверждены методом аннигиляции позитронов: размеры элементов свободного объема, полученные для сополиарамида ($R_3 = 2.5 \text{ \AA}$), также сравнимы с данными для сополиэфира Vectra ($R_3 = 2.1 \text{ \AA}$). Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованный отечественный гетероциклический сополиарамид может применяться для получения барьерных пленок и покрытий в качестве замены жидкокристаллических сополиэфиров Vectra.

DOI: 10.31857/S2308112024010052 EDN: NLJYFQ

ВВЕДЕНИЕ

Газопроницаемость полимерных материалов является одной из важнейших характеристик, необходимых как для процессов мембранного газоразделения, так и для создания барьерных пленок и покрытий. И если для мембранного газоразделения необходимо сочетание достаточно высокой проницаемости и селективности разделения целевых компонентов газовых смесей [1], то для барьерных материалов определяющим свойством является низкая газопроницаемость [2, 3]. Барьерные материалы и покрытия наиболее широко применяются в качестве упаковочных материалов для пищевых продуктов [2–4], но они также необходимы для оптоэлектронной промышленности или для барьерных покрытий

оболочек высотных гелиевых аэростатов [5]. Поскольку важнейшим показателем для упаковочных материалов и для оптоэлектроники является проницаемость кислорода, принято разделять барьерные материалы именно по уровню коэффициента проницаемости P кислорода. Так, в работе [4] даны пределы для различных барьерных полимерных материалов. К материалам с очень высокими барьерными характеристиками относят полимеры с $P(\text{O}_2) < 0.0006$ Баррер (1 Баррер = $1 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ (н.у.) см/см}^2 \text{ с см рт. ст.}$), к материалам с высокими барьерными свойствами – полимеры с коэффициентами проницаемости в пределах $0.0006 < P(\text{O}_2) < 0.006$ Баррер, к материалам со средними барьерными характеристиками относят полимеры с $P(\text{O}_2)$ в пределах $0.006 < P(\text{O}_2) < 0.06$ Баррер. Для материалов

с низкими барьерными свойствами предлагается интервал $0.06 < P(O_2) < 0.6$ Баррер, а все материалы с $P(O_2) > 0.6$ Баррер уже не относят к барьерным. Эта условная классификация основана на применимости для различных задач барьерных упаковочных полимерных материалов. В работе [6] приведена другая условная классификация для мембранных полимерных материалов, основанная также на коэффициентах проницаемости кислорода, в которой к барьерным материалам относят полимеры с $P(O_2) < 0.01$ Баррер, к низкопроницаемым — полимеры с $P(O_2)$ в пределах $0.01 \text{ Баррер} < P(O_2) < 1 \text{ Баррер}$ и к среднепроницаемым, часто называемым “обычными” полимерами (conventional glassy polymers) — полимеры с $P(O_2)$ в пределах $1 < P(O_2) < 20$ Баррер, а при $P(O_2) > 20$ Баррер это уже высокопроницаемые полимеры. Большинство коммерческих полимерных материалов для газоразделительных мембран, как правило, принадлежат к среднепроницаемым или высокопроницаемым полимерам [1] по классификации из работы [6]. В то же время полиимидные материалы для газоразделительных мембран UBE и Seruran[1] являются низкопроницаемыми по классификации из работы [6], или матери-

лами с низкими барьерными характеристиками по классификации из работы [4]. Преимущество применения таких материалов в газоразделительных процессах связано с их высокой механической прочностью и возможностью получения ультратонких селективных слоев, а также с их высокой термической и химической стабильностью. Поскольку барьерные характеристики полимеров важны не только по кислороду, но и по другим газам [7], сравнение полимеров с различными уровнями проницаемости для гелия, водорода, кислорода и углекислого газа представлено в табл. 1.

Следует отметить, что для полиэтилена, полистирола (ПС), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), поливинилхлорида (ПВХ), полиметилметакрилата (ПММА), полиэфиров, полиэфиркетонов, полиимидов, полиамидов (ПА), поликарбоната (ПК), полисульфона (ПСФ) уровень проницаемости по кислороду лежит в пределах от долей до единиц Баррер [7, 9, 10, 12–15, 19]. При этом ПЭТФ, ПВХ, ПММА, относятся по классификации из работы [4] к полимерам с низкими барьерными характеристиками, а ПА Nylon 6 — к полимерам со средними барьерными характеристиками. Частично кристаллический ПЭТФ

Таблица 1. Сравнение газопроницаемости мембранных материалов, инженерных пластиков и барьерных материалов

Полимер	P, Баррер				Класс
	He	H ₂	O ₂	CO ₂	
Поливинилтриметилсилан (ПВТМС)* [8]	191	242	43	205	Высокопроницаемый
Полистирол [9]	15	—	2.9	12.4	Среднепроницаемый
Поликарбонат [10]	13	—	1.6	6.8	Среднепроницаемый
Полисульфон* [11]	14	13	1.4	5.6	Среднепроницаемый
Полиэтилен [7]	1.5	1.9	0.67	2.1	Низкопроницаемый
Полиимид BPDA-pp'ODA (Upilex-R,UBE)* [12]	—	4.7	0.27	1.2	Низкопроницаемый и низкобарьерный
Полиэтилентерефталат [13]	4.16	—	0.0967	0.434	Низкобарьерный
Поливинилхлорид [14]	2.96	2.67	0.0935	0.337	Низкобарьерный
Полиметилметакрилат [15]	9.43	4.5	0.0911	0.361	Низкобарьерный
Полиамид Nylon 6 [7]	5.3	—	0,02	0.05	Среднебарьерный
Поливинилиденхлорид Saran [7]	—	—	0.009–0.00006	0.014–0.00009	От среднебарьерного до очень высокобарьерного
Гидрат целлюлозы [16]	—	0.0061	0.0021	0.0046	Высокобарьерный
Полиакрилонитрил [17]	0.71	—	0.00054	0.0028	Очень высокобарьерный
Поливиниловый спирт [4]	—	—	—	0.0012	Очень высокобарьерный
ЖК-полимер Vectra [18]	0.177	0.0472	0.00046	0.00075	Очень высокобарьерный
Сополимер этилена и винилового спирта EVON[7]	0.03–0.097	0.008 – 0.059	0.00007–0.00037	0.00015–0.0013	Очень высокобарьерный

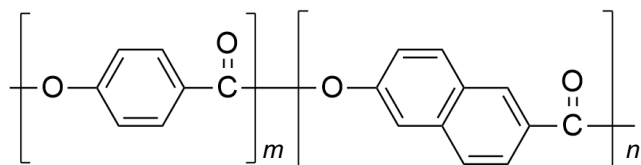
* Мембранные материалы.

используют в качестве упаковочных материалов для бытовых нужд (пластиковые бутылки) и барьерных покрытий [13]. Однако проницаемость кислорода в таких материалах велика для применения в оптоэлектронике, для которых по техническим требованиям величина $P(O_2)$ должна быть ниже 0.0001 Баррер.

Снижение уровня проницаемости по кислороду на один–два порядка по сравнению с ПЭТФ может быть достигнуто введением в элементарное звено групп ОН, образующих густую сетку водородных связей [16], как, например, для гидрофильных полимеров гидрата целлюлозы, поливинилового спирта и сополимеров этилена с виниловым спиртом EVOH (табл.1). Недостатком гидрофильных полимеров является их набухание в парах воды и, следовательно, резкое ухудшение барьерных характеристик при повышенной влажности окружающей среды [2–4, 7]. В связи с этим в качестве барьерных упаковочных материалов, как правило, применяют EVOH или многослойные пленочные композиции EVOH и ПЭТФ, в том числе с металлизированным покрытием [2–4].

Среди гидрофобных барьерных полимерных материалов выделяются полиакрилонитрил (ПАН) и поливинилиденхлорид Saran. Существенным недостатком ПАН является плохая перерабатываемость и высокая кристалличность, приводящая к получению непрозрачных пленок. ПАН при локальном перегреве и длительном хранении в окислительной атмосфере циклизуется с образованием ароматических структур, что применяется при получении так называемого “черного” ПАН, полупродукта для получения углеродных волокон [20]. Поэтому, как правило, используют сополимеры ПАН с другими материалами, например, с ПС или ПММА, что резко ухудшает их барьерные характеристики [7]. Один из наиболее интересных гидрофобных полимеров с высокими барьерными характеристиками – поливинилиденхлорид, однако его барьерные свойства также сильно зависят от степени кристалличности пленок (табл. 1).

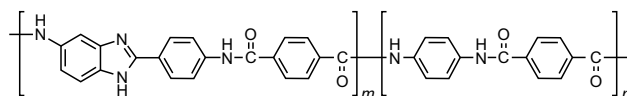
В качестве барьерных полимеров могут использоваться и термотропные жидкокристаллические полимеры типа Vectra [7, 18] (табл. 1), химическая структура которого приведена ниже.



Эти полимеры обладают низкими коэффициентами проницаемости по кислороду 0.0007–0.00009 Баррер [7, 18], что приближается к техническим требованиям для применения

в оптоэлектронике. Тем не менее и у данных полимеров есть свои недостатки. Термотропные ЖК-полимеры типа Vectra не растворяются в растворителях и перерабатываются из расплава с низкой вязкостью при температурах выше 300°C [7, 21]. Пленки полимеров типа Vectra благодаря низкой проницаемости гелия служат элементами оболочек высотных аэростатов. Однако формирование из них тонкопленочных покрытий с высокой адгезией к поверхности является серьезной проблемой несмотря на то, что низкая вязкость расплава позволяет получать из них выдувные пленки и литые изделия сложной формы [21]. Поэтому создание полимерных материалов, обладающих барьерными характеристиками, сравнимыми с полимерами типа Vectra и способными к образованию пленок или к нанесению адгезионно прочного тонкопленочного покрытия с помощью растворной технологии – крайне актуальная задача, особенно в условиях невозможности на сегодняшний день закупки барьерных полимеров за рубежом.

Заменой полимерам Vectra может служить отечественный гетероциклический полимер, сополиарамида структурной формулы,



полученный на научно-производственном предприятии ООО “ЛИРСОТ”:

Сополимер получают по реакции сополиконденсации парафенилендиамина, 5(6)-амино-2-(*n*-аминофенил)-бензимидазола и дихлорангидрида терефталевой кислоты в апротонном растворителе. Сополимер неплавкий, растворяется в ограниченном числе растворителей, а именно в диметилацетамиде с добавками LiCl и концентрированной серной кислоте. Термодинамический сегмент Куна составляет 250 Å, вискозиметрическая молекулярная масса $(60–70) \times 10^3$ [22].

Следует отметить, что широко применяемые в настоящее время сополиарамидные нити характеризуются высокими показателями прочности (270–300 сН/текс) и модуля упругости (135–170 ГПа), незначительной потерей прочности в мокром состоянии (5–8%), низкой усадкой в воде (0–0.5%), повышением прочности с сохранением эластичности при температуре жидкого азота (на 15–18% от исходной), низкой теплопроводностью, термостабильностью, хорошей огнезащищенностью; они используются в высокопрочных композитных материалах для авиационной, ракетной и космической техники, органокомпозитах, рукавах высокого давления, шлангах, тросах, канатах, приводных ремнях и средствах мягкой броневой защиты [23, 24].

Отечественный сополиарамид является химическим аналогом полиарамидов Nomex и Kevlar [21]. Эти полиарамиды обладают барьерными газотранспортными свойствами ($P(\text{H}_2) = 4\text{--}40$ Баррер, $P(\text{CH}_4) = 0.007\text{--}0.53$ Баррер, температура 90°C [25]). Предварительные исследования сополиариамида показали [26], что пленки из него также являются барьерными, причем уровень газопроницаемости этого полимера сравним с полимерами типа Vectra.

В настоящей работе впервые подробно исследованы газотранспортные параметры сополиариамида и проведено сравнение с полимерами типа Vectra.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения полимерных пленок использовали 6%-ный раствор сополиариамида в N,N -диметилацетамиде с добавкой LiCl. Слой раствора толщиной 250 мкм с динамической вязкостью $\eta = 776$ Пз, характеристической вязкостью $[\eta] = 7.1$ дл/г наносили на поверхность стекла, выдерживали 10 мин на воздухе и помещали на 5 мин в обессоленную воду, затем в течение 2 ч промывали проточной обессоленной водой до нейтрального pH и отсутствия в промывных водах ионов Cl^- . Затем переносили пленку на палочки для фиксации размеров и предотвращения усадки, сушили на воздухе до постоянной массы.

Определение газотранспортных параметров

Коэффициенты проницаемости и диффузии водорода, гелия, кислорода и углекислого газа для исследуемых пленок получены интегральным барометрическим методом на установке MKS Barotron, для управления экспериментом использовалось программное обеспечение на основе "LabView". Эксперименты проводили в интервале температур $22\text{--}50^\circ\text{C}$ и давлении над мембраной от 2 до 5 атм. Давление в подмембранном пространстве поддерживали на уровне $\sim 10^{-6}$ атм, поэтому в условиях проведения эксперимента обратной диффузией газа, проникающего через пленку, пренебрегали. По кривой натекания газа через пленку в калиброванный объем находили параметры массопереноса газа: коэффициенты проницаемости P и диффузии D .

Коэффициент проницаемости P газа определяли при достижении стационарного режима массопереноса по угловому коэффициенту линейной зависимости потока через пленку:

$$P = \frac{Vl}{St\Delta p} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V_k T_0 / (T_0 + T)}{P_{\text{атм}}} \frac{l}{S(p_f - p_p)}, \quad (1)$$

где l — толщина исследуемой пленки, $\Delta p/\Delta t$ — угловой коэффициент линейного стационарного участка интегральной кривой, S — рабочая площадь мембраны, V_k — калиброванный объем, p_f — давление над мембраной, p_p — давление под мембраной, T_0 — температура при нормальных условиях, T — температура ячейки.

Коэффициент диффузии D газа определяли по нестационарному участку кривой натекания методом Дейнеса–Баррера с учетом времени запаздывания θ

$$D = l^2/6\theta, \quad (2)$$

(l — толщина пленки).

Коэффициент растворимости S газа рассчитывали из экспериментальных значений P и D по формуле

$$S = P/D \quad (3)$$

Из полученных данных для разных пар газов i и j рассчитывали идеальные селективности разделения

$$\alpha = P_i/P_j \quad (4)$$

и селективности диффузии

$$\alpha^D = D_i/D_j \quad (5)$$

Экспериментальная ошибка измерения P составляла 5%, D — 10% и соответственно при расчете ошибка определения S составляла 15%, α — 10%, α^D — 20%.

Из температурных зависимостей коэффициентов проницаемости, диффузии находили энергии активации проницаемости и диффузии, согласно выражениям

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT), \quad (6)$$

где E_P — температурный коэффициент проницаемости (энергия активации проницаемости), P_0 — предэкспоненциальный множитель;

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT), \quad (7)$$

(E_D — энергия активации диффузии, D_0 — предэкспоненциальный множитель).

Теплоту (энтальпии) сорбции газов, согласно уравнению (3), рассчитывали по разности энергий активации проницаемости E_P и диффузии E_D :

$$\Delta H_S = E_P - E_D \quad (8)$$

Метод аннигиляции позитронов

Кривые спада времени жизни аннигиляции позитронов измеряли при комнатной температуре с использованием спектрометра EG@GOrtec. В качестве радиоактивного источника позитронов использовали [⁴⁴Ti] на подложке из никелевой фольги. Две стопки образцов пленки, каждая общей толщиной около 1 мм, располагали по обе стороны от источника. Все измерения проводили в инертной атмосфере азота. Разрешение по времени составляло 230 пс (полная ширина на полувысоте (fwhm) кривой мгновенных совпадений). Вклад аннигиляции в исходный материал, фон и инструментальное разрешение учитывались в программе PATFIT для обработки экспериментальных данных времени жизни. Полученные данные определяли как среднее значение из нескольких спектров, снятых для одного образца, имеющих интегральное число отсчетов не менее 10⁶ в каждом спектре. Метод аннигиляции позитронов основан на измерении спектров времени жизни позитронов в полимерах — времен жизни τ_i (нс) и соответствующих интенсивностей I_i (%). Более длительные времена жизни τ_3 и τ_4 могут быть связаны со средним размером элементов свободного объема в полимерах по формуле Тао–Элдрупа [27, 28]

$$\tau_i = \left\{ \lambda_0^T + 2 \left[1 - \frac{R_i}{R_i + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R_i}{R_i + \Delta R} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (9)$$

где $\tau_i = \tau_3$ или τ_4 (нс) время жизни о-Ps, $R_i = R_3$ или R_4 радиус элементов свободного объема (Å); λ_0^T обозначает внутреннюю скорость аннигиляции о-Ps ($0.7 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$); $\Delta R = 1.66 \text{ Å}$ — эмпирически подобранный параметр.

$$v_f = (4\pi/3)R_j^3, \quad (10)$$

где v_f — средний объем элементов свободного объема.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Газотранспортные параметры

Коэффициенты проницаемости и диффузии гелия и водорода для сополиарамида измеряли при температурах 22, 35, 40 и 50°C, коэффициенты проницаемости и диффузии кислорода и углекислого газа — при 22 и 40°C. Данные, полученные при 40°C, а также рассчитанные значения коэффициентов растворимости газов при 40°C представлены в табл. 2.

Поскольку для водорода и гелия были экспериментально измерены коэффициенты проницаемости и диффузии в интервале температур 22–50°C, по температурным зависимостям коэффициентов проницаемости и диффузии рассчитаны энергии активации проницаемости (E_p , кДж/моль) по выражению (6) и диффузии (E_D , кДж/моль) по выражению (7), по их разнице по выражению (8) вычислена энтальпия сорбции (ΔH_s , кДж/моль) газов. Данные также представлены в табл. 2.

Для корректного сравнения полученных результатов с литературными данными для ЖК-полимера Vectra, опубликованных в работе [18] при 35°C, данные работы [18] были пересчитаны по опубликованным там же энергиям активации проницаемости, диффузии и растворимости к 40°C. Эти результаты приведены в табл. 3.

Из сравнения данных табл. 2 и 3 можно сделать вывод, что сополиарамид по уровню газопроницаемости относится к группе высокобарьерных полимеров ($P(\text{O}_2) < 0.006$ Баррер). Коэффициенты проницаемости He для сополиарамида и экспериментального образца полимера Vectra [18] близки, тогда как коэффициенты проницаемости водорода для сополиарамида в 1.5 раза больше, чем для Vectra, кислорода — больше в 9 раз, а углекислого газа — в 44 раза. Однако сравнение данных по проницаемости сополиарамида и промышленных образцов Vectra в аналогичных условиях демонстрирует, что пленка сополиарамида только в 2.5 раза более проницаема для кисло-

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости P , диффузии D и растворимости S газов He, H₂, O₂, CO₂ в сополиарамиде при 40°C, энергии активации проницаемости E_p , диффузии E_D и энтальпии сорбции ΔH_s для He и H₂

Газ	P , Баррер	$D \times 10^8$, см ² /с	$S \times 10^3$, см ³ (н.у.)/(см ³ см рт. ст.)	E_p	E_D	ΔH_s , кДж/моль
				кДж/моль		
He	0.188	8.9	0.21	32	37	–5
H ₂	0.086	2.9	0.30	33	49	–16
O ₂	0.0054	0.0016	34	–	–	–
CO ₂	0.0439	0.0011	400	–	–	–

рода по сравнению с промышленными образцами Vectra A950 ($P(O_2) = 0.0021$ Баррер, $T = 38^\circ C$ [7]), при этом она в 7 раз менее проницаема для водорода, чем Vectra A950 ($P(H_2) = 0.61$ Баррер, $T = 40^\circ C$ [7]).

Кроме того, сравнение данных по коэффициентам диффузии показывает, что D газов (табл. 2) для образца пленки сополиарамида по сравнению с Vectra из работы [18] (табл. 3) в 4.5 раза меньше для водорода, в 64 раза меньше для кислорода и в 12 раз меньше для углекислого газа. Пересчет коэффициента диффузии газов пленки сополиарамида для гелия к $35^\circ C$ демонстрирует, что $D(7.1 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с})$ в 9 раз меньше $D(He)$ в Vectra ($64 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ [18]). Как правило, в случае таких отличий коэффициентов диффузии и коэффициент проницаемости газа должен быть для пленки сополиарамида как минимум в несколько раз ниже образца Vectra из работы [18]. Однако коэффициенты проницаемости только для гелия несколько меньше, чем в образце Vectra из работы [18]. По данным табл. 2, для сополиарамида наблюдаются весьма высокие значения коэффициентов растворимости гелия, водорода, кислорода, углекислого газа, сравнимые с данными для высокопроницаемых полимеров [29]. По-видимому, за счет особенностей методики формования пленок сополиарамида в них сохраняются замкнутые полости (микродефекты), обеспечивающие повышенную сорбцию газов в них.

Сравнение энергии активации проницаемости, диффузии и энтальпии сорбции газов (табл. 2 и 3) показывает, что эти величины сопоставимы для обоих барьерных полимеров. Исключение составляет энтальпия сорбции водорода для полимера Vectra [18], однако, судя по ее положительности, возможны были некоторые неточности в определении $D(H_2)$ в работе [18], приведшие, в итоге к практическому отсутствию зависимости коэффициента растворимости водорода от температуры [18]. В случае сополиарамида зависимость коэффициента растворимости водорода от температуры заведомо приводит к отрицательной энтальпии сорбции.

Сравнение идеальной селективности и селективности диффузии для сополиарамида и ЖК-полимера Vectra [18] представлены в табл. 4.

Как видно, селективность диффузии для сополиарамида существенно выше, чем для образца Vectra из работы [18]. В целом высокая селективность диффузии определяется высокой упорядоченностью упаковки цепей в плотной части полимерной матрицы [30]. Эта упорядоченность в пленке сополиарамида явно выше, чем в образце Vectra из работы [18]. Меньшую идеальную селективность сополиарамида (табл. 4) можно объяснить снижением селективности растворимости газов в изолированных микродефектах пленок, образующихся вследствие особенностей формования пленок из раствора.

Таблица 3. Коэффициенты проницаемости P , диффузии D , растворимости S газов He, H₂, O₂, CO₂ в полимере Vectra [18] при $40^\circ C$ и энергии активации проницаемости E_P , диффузии E_D и энтальпии сорбции ΔH_S для He, H₂, O₂, CO₂

Газ	P , Баррер	$D \times 10^8$, см ² /с	$S \times 10^3$, см ³ (н.у.)/(см ³ см рт. ст.)	E_P	E_D	ΔH_S , кДж/моль
				кДж/моль		
He	0.210	—	—	27	—	—
H ₂	0.0585	12.7	0.046	34	31	3
O ₂	0.00059	0.103	0.058	41	61	-20
CO ₂	0.00099	0.014	0.69	44	65	-21

Таблица 4. Идеальные селективности проницаемости и диффузии пар газов в сополиарамиде и ЖК-полимере Vectra [18] при $40^\circ C$

Пара газов	$\alpha^P = P_i/P_j$		$\alpha^D = D_i/D_j$	
	сополиарамид	Vectra[18]	сополиарамид	Vectra[18]
He/H ₂	1.5	3.6	3.1	—
He/O ₂	35	350	5600	—
H ₂ /O ₂	16	99	1800	120
H ₂ /CO ₂	2.0	59	2600	900

Таблица 5. Размеры элементов свободного объема в некоторых стеклообразных полимерах с разным уровнем проницаемости кислорода

Полимер	$P(O_2)$, Баррер	R_3 , Å	v_{f3} , (Å) ³	R_4 , Å	v_{f4} , (Å) ³	Литература
Vectra	0.0005	2.1	39	—	—	[31]
Сополиарамид	0.004	2.5	65	—	—	Эксперимент
ПК	1.6	2.94	106	—	—	[32]
ПВТМС	44	3.21	138	4.35	345	[33]

Следовательно, совершенствование методики формования и предподготовки пленок потенциально (по уровню коэффициента диффузии) может привести к созданию более бездефектных структур, обладающих и лучшими барьерными характеристиками.

Тем не менее размеры элементов свободного объема (табл. 5), определенные экспериментально с помощью метода аннигиляции позитронов, показывают, что количество этих микродефектов незначительно и мало сказывается на средних размерах элементов свободного объема.

Так, по данным табл. 5 наименьшими размерами элементов свободного объема обладают полимер Vectra и изученный в данной работе сополиарамид. Далее с увеличением газопроницаемости полимера средние размеры элементов свободного объема существенно возрастают для среднепроницаемого поликарбоната, и уже для высокопроницаемого по классификации из работы [6] ПВТМС наблюдается появление позитрониевой компоненты τ_4 , которую обычно связывают с высокой газопроницаемостью полимера. Следует отметить, что, как и для полимера Vectra [18], для сополиарамидов есть только τ_3 позитрониевая компонента ($\tau_3 = 1.68$ нс, $I_3 = 4\%$, $R_3 = 2.5$ Å), хотя высокая растворимость газов в сополиарамиде не может быть объяснена лишь средним размером элементов свободного объема. Возможно, концентрация неселективных микродефектов слишком мала, чтобы оценить их размер методом аннигиляции позитронов. Невысокая отрицательная энтальпия сорбции He, H₂ для сополиарамидов (табл. 2) также соответствует в среднем небольшим размерам элементов свободного объема.

Таким образом, судя по коэффициентам диффузии, потенциал сополиарамидных пленок при варьировании методики формования и уменьшения дефектности существенно выше, чем у ЖК-полимеров серии Vectra. Следовательно, для сополиарамидов есть потенциальная возможность получить образцы с более плотной упаковкой полимерных цепей и соответственно с меньшим коэффициентом проницаемости по He, H₂, O₂, CO₂. Это доказывает и сравнение проница-

емости водорода с промышленным образцом Vectra A950: пленка сополиарамидов примерно в 7 раз менее проницаема по водороду по сравнению с промышленным образцом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена барьерная пленка на основе гетероциклического сополиарамидов. Определены газотранспортные свойства сополиарамидов в интервале температур 20–50°C и вычислены энергии активации проницаемости и диффузии для He и H₂. Методом аннигиляции позитронов проведена оценка среднего размера элемента свободного объема сополиарамидов. По данным газопроницаемости показано, что сополиарамид относится к барьерным полимерным материалам ($P(He) = 0.188$ Баррер, $P(H_2) = 0.086$ Баррер, $T = 40^\circ C$). Отмечены низкие значения коэффициентов диффузии газов и повышенные коэффициенты растворимости газов в сополиарамиде, сопоставимые с высокопроницаемыми полимерами. Выдвинуто предположение о потенциальной возможности получения сополиарамидов с улучшенными барьерными свойствами полимера. Параметры газопроницаемости могут быть использованы для оценки структуры полимеров.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук, профессору М.М. Иовлевой за постоянный интерес к этой работе, участие в обсуждении и полезные советы.

Работа выполнена по Госзаданию ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alentiev A. Y., Ryzhikh V. E., Syrtsova D. A., Belov N. A. // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92. № 6. P. RCR5083.
2. Feldman D. // J. Polym. Environ. 2001. V. 9. № 2. P. 49.
3. De Lassus P. Barrier Polymers. Wiley, 2002.
4. Wu F., Misra M., Mohanty A. K. // Prog. Polym. Sci. 2021. V. 117. P. 101395.
5. Vol'fson S. I., Garipov R. M., Okhotina N. A., Zakirova L. YU., Yefremova A. A. // Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta. 2013. V. 6. № 5. P. 128.

6. *Alent'ev A.Yu., Ryzhikh V.E., Belov N.A.* // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 238.
7. *McKeen L.* Permeability Properties of Plastics and Elastomers. Boston: Elsevier, 2017.
8. *Teplyakov V.V., Durgar'yan S.G.* // Vysokomolek. soyed. A. 1984. V. 26. № 10. P. 2159.
9. *Puleo A.C., Muruganandam N., Paul D.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 11. P. 2385.
10. *Muruganandam N., Koros W.J., Paul D.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 9. P. 1999.
11. *McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R.* // Polymer. 1991. V. 32. № 5. P. 840.
12. *Hao J., Tanaka K., Kita H., Okamoto K.-I.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 3. P. 485.
13. *Michaels A.S., Vieth W.R., Barrie J.A.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 1. P. 1.
14. *Tikhomirov B.P., Hopfenberg H.B., Stannett V., Williams J.L.* // Macromol. Chem. Phys. 1968. V. 118. № 1. P. 177.
15. *Min K.E., Paul D.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 5. P. 1021.
16. *Simril V.L., Hershberger A.* // Mod. Plast. 1950. V. 27. № 11. P. 95.
17. *Allen S.M., Fujii M., Stannett V., Hopfenberg H.B., Williams J.L.* // J. Membr. Sci. 1977. V. 2. P. 153.
18. *Chiou J.S., Paul D.R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 8. P. 1699.
19. *McHattie J.S., Koros W.J., Paul D.R.* // Polymer. 1991. V. 32. № 5. P. 840.
20. *Bashir Z.* // Carbon. 1991. V. 29. № 8. P. 1081.
21. *Mikhaylin YU.A.* Termoustoychivyye Polimery i Polimernyye Materialy. SPb: Professiya, 2006.
22. *Iovleva M.M., Banduryan S.I., Musina T.K.* // Sbornik Nauchnykh Trudov. Vypusk 2. ООО "ЛИРСОТ". М.: Sputnik+, 2010. S. 83.
23. *Kompozitsionnyye Materialy dlya Vzryvobezopasnosti Personal'a i Ob"yektov / Pod red. I.N. Torgun M: FGUP "TSNIIKHM", 2017.*
24. *Aramidnyye Vysokoprochnyye Vysokomodul'nyye Niti Armos [Elektronnyy resurs] // ООО "ЛИРСОТ" URL: <http://www.lirsot.ru/products/aramid/> (data obrashcheniya: 22.08.2023).*
25. *Ekiner O.M., Vassilatos G.* // J. Membr. Sci. 1990. V. 53. № 3. P. 259.
26. *Alent'yev A.Yu., Banduryan S.I., Belov N.A., Musina T.K., Nikiforov R.Yu., Stroyeva I.V., Tsvetkov A.A., Shishkina N.G.* Pat. 2790163 C1 RF. 2023.
27. *Tao S.J.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 11. P. 5499.
28. *Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N.* // Chem. Phys. 1981. V. 63. № 1–2. P. 51.
29. TIPS RAS, Database "Gas Separation Parameters of Glassy Polymers," 1998. No 3585.
30. *Alentiev A.Yu., Belov N.A., Chirkov S.V., Yampolskii Yu.P.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 547. P. 99.
31. *Hsieh T.-T., Tiu C., Simon G.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 9. P. 2252.
32. *Jean Y.C., Yuan J.-P., Liu J., Deng Q., Yang H.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 17. P. 2365.
33. *Shantarovich V., Kevdina I., Yampolskii Yu., Alentiev A.* // Macromolecules 2000. V. 33. P. 7453.