

水蒸氣和水在高聚物薄膜中的透過性*

程 鎔 時 王 光 國

(中國科學院應用化學研究所)

小分子在高聚物中的透過性是薄膜材料的一個主要性質，由於在實際應用上的重要性，前人已經作了許多工作^[1]。高聚物經常接觸的小分子，除各種氣體外，多為蒸氣或液體，其中最常遇的是水蒸氣和液體水。以往的研究主要集中於氣體和蒸氣，對液體的透過^[2-8]較少注意。小分子的透過過程可以有热力學的透過（單個分子的擴散）和流體力學的透過（分子聚集體的粘性流動）兩種不同的因素。對氣體和蒸氣而言，透過過程主要是擴散過程^[1]。當透過物為液體時，是否存在粘性流動迄今尚無結論。從热力學的观点看，如果透過過程僅僅是分子的擴散，則液體的透速應與相同溫度下飽和蒸氣的透速相等。因此透過機理的不同亦將反映在兩者透過速率的差異上。本工作對十一種高聚物薄膜各在三個溫度下同時作了水蒸氣和液體水透過速率的測量。

實 驗 部 分

高聚物膜

本工作所用的十一種高聚物薄膜列於表1，膜的厚度用測微計測量。

透速杯

本工作用重量法測量透速，所用的透速杯類似於Payne和Gardner^[9]的設計，但尺寸較小，如圖1，以備於用分析天平作較精確的稱量。整個透速杯用不銹鋼製成，兩個夾持面用精密磨床磨平後再用細金剛砂在平板玻璃上以手工研磨。透速杯的容積為6毫升，由於空間直徑只有2厘米，薄膜不需要另加支持物，這樣整個膜面積全部是有效面積。

水蒸氣透速的測量

在透速杯(1)中裝滿經脫水處理的細粒狀氯化鈣，杯面上平鋪一張沒有微孔的薄膜試樣，將用以夾持薄膜的不銹鋼環(3)放妥後，再用銅螺絲將膜夾緊。裝好的透速杯放在保持一定相對濕度的干燥器中，整個干燥器又置於空氣恆溫箱內，隔1—2小時後取出迅速在分析天平上稱量，立刻放回原位，然後每天再稱量一次或二次，如此繼續10天左右。相對濕度用飽和鹽溶液來控制，鹽選用氯化鋅、硫酸氫鈉和氯化氨三種，在20—60°的溫度範圍內，相對濕度分別為10, 52和80%。

液體水透速的測量

在透速杯中裝入蒸餾水，將膜夾好後，倒立在空氣恆溫箱中，以同樣方式稱量，繼續10天左右。測量水的透速時，夾持用的銅螺絲較長(約2厘米)，以使透速杯能平穩倒立並留有足夠空間以備自由揮發。

* 曾在1962年11月第四次全國高分子論文報告會(成都)上宣讀。

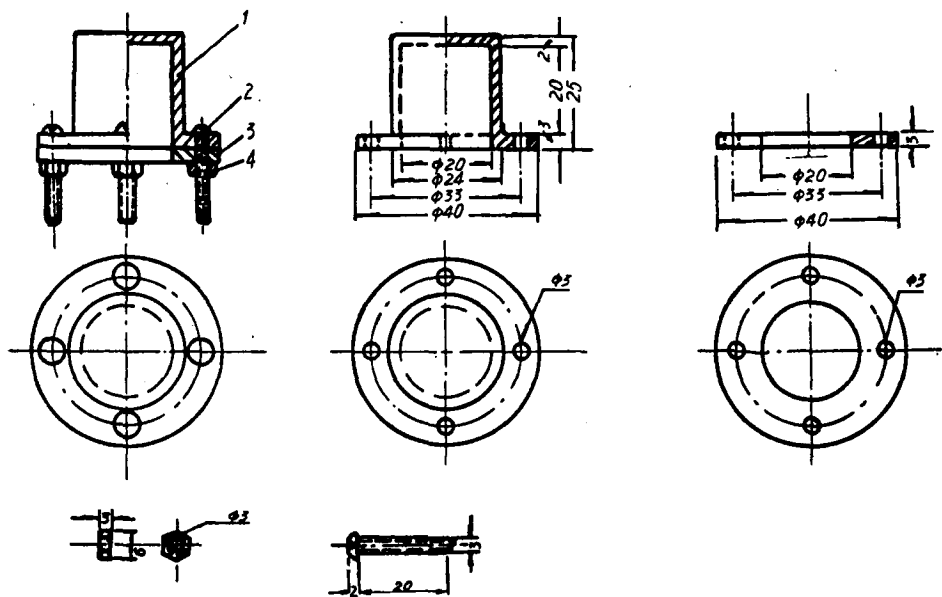


图1 透速杯

結果和討論

表观透速

透速杯重量的改变速率，标志透过物在高聚物薄膜中的表观透速。当透过物为水蒸气时，十一种高聚物的实验结果列于表 1，以重量的增加对时间作图，全部都是直线。其中一例如图 2，直线的斜率即表观透速 Q ，单位为克/小时。当透过物为液体水时，多数试样重量的减少与时间的关系也是线性的，如图 2；而聚乙烯、聚己酰胺和纤维纶则属例外。聚乙烯的实验结果如图 3。三个新装的透速杯重量的改变都不是恒速的，显示透过速率逐渐变小。如聚乙烯在装好的透速杯上令水不断透过薄膜，经过与水的长期接触（二星期）后，重量改变的速率则趋于恒定。图 3 的实验数据以每两相邻实验点的重量差和时间

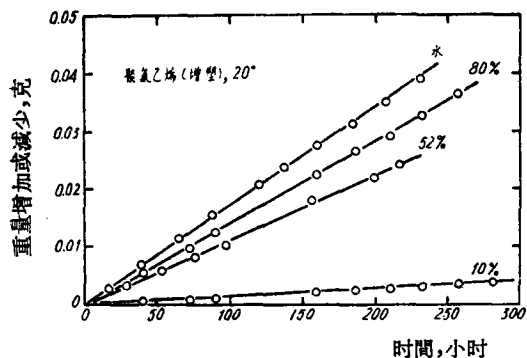


图 2 水蒸气和液体水透过聚氯乙烯时透速杯重量的改变 (图中百分数为相对湿度)

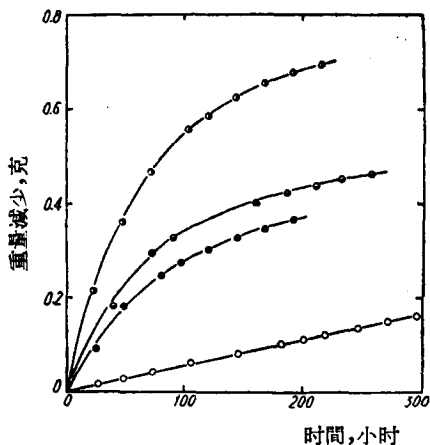


图 3 液体水透过聚乙烯时透速杯重量的改变, 20°

●●● 三个新装的透速杯
○ 与水接触二星期后

表1 水蒸气在高聚物薄膜中的透速

高聚物	膜的厚度, 厘米	温 度 ℃	$Q \cdot 10^4$, 克/小时			$P \cdot 10^3$, 克/厘米/厘米 ² /小时		
			相 对 湿 度			相 对 湿 度		
			10%	52%	80%	10%	52%	80%
丁腈橡胶	0.074	30	0.1	1.3	2.0	24	310	470
		45	0.43	3.6	5.8	100	850	1360
		60	0.97	7.6	10.9	230	1800	2530
氯丁橡胶	0.066	30	—	0.42	—	—	88	—
		45	0.12	0.85	1.4	25	180	290
		60	0.32	1.87	3.4	67	390	690
天然橡胶	0.0525	30	0.1	0.61	0.98	17	100	160
		45	0.26	1.8	2.8	43	300	470
		60	0.59	3.9	5.8	99	650	970
异丁橡胶	0.031	30	—	0.07	0.15	—	7	15
		45	0.04	0.30	0.49	4	30	49
		60	0.22	0.94	1.40	22	93	138
聚氯乙烯(增塑)	0.023	20	0.14	1.1	1.3	10	80	95
		35	0.22	3.0	4.4	16	220	320
		50	0.6	7.5	10.1	44	550	740
聚己酰胺	0.0066	20	0.1	2.4	3.9	2	50	82
		35	0.22	4.8	9.5	4	100	200
		50	0.71	9.5	17	15	200	360
聚氯乙烯	0.0047	30	0.2	2.1	2.4	3	32	36
		45	0.7	6.1	7.2	11	92	110
		60	2.0	16	20	30	240	300
聚乙烯	0.0032	30	0.1	0.8	1.0	1	8	10
		45	0.3	2.5	3.1	3	25	32
		60	1.0	7.4	9.7	10	75	99
玻璃纸	0.0029	30	0.1	25	80	0.9	230	740
		45	0.2	65	220	1.8	600	2030
		60	0.5	99	430	4.6	910	3970
蠟 綸	0.0014	30	0.3	3.0	4.2	1.3	13	19
		45	0.7	6.5	8.9	3.1	29	40
		60	1.7	12.6	18.1	7.6	56	81
聚四氟乙烯	0.0010	30	0.1	—	0.6	0.3	—	1.9
		45	0.3	—	2.0	0.9	—	6.3
		60	0.8	—	5.8	2.5	—	18.5

間隔的比值作为該時間間隔內的表观透速,画在图4上。从图中可以看出尽管三块聚乙烯薄膜試样对水的起始透速有較大的差异,但經過約200小时以后則都趋于同一恆定值,該值与长期与水接触的試样相同。聚己酰胺的情况也是一样,如图5。新使用的膜对水的起始透速較大并随時間逐漸变小,在透速杯上与水长期接触后,膜对水的透速則为恆定值。蠟綸的情况也类同。表2中所列液体水在这三种高聚物中的透速都是与水长期接触

表 2 液体水在高聚物薄膜中的透速

高 聚 物	温 度, °C	$Q \times 10^4$ 克/小时	$P_{水} \times 10^8$ 克/厘米/厘米 ² /小时	$P_{水} \times 10^8$ 克/厘米/厘米 ² /小时	$P_{水}/P_{水}$
丁 腈 橡 胶	30	2.9	680	600	1.13
	45	8.2	1930	1700	1.13
	60	19.8	4650	3300	1.41
氯 丁 橡 胶	30	0.77	160	160	1.0
	45	2.4	500	360	1.39
	60	6.3	1320	820	1.61
天 然 橡 胶	30	1.3	220	210	1.05
	45	4.0	670	580	1.15
	60	10.4	1740	1230	1.41
异 丁 橡 胶	30	0.1	10	16	0.6
	45	0.7	69	60	1.15
	60	2.3	226	180	1.25
聚 氯 乙 烯 (增 塑)	20	1.8	130	130	1.0
	35	5.5	400	390	1.03
	50	17	1240	980	1.27
聚 己 酰 胺	20	18	380	100	3.8
	35	39	820	230	3.6
	50	85	1780	430	4.1
聚 氯 乙 烯	20	1.0	15	—	—
	35	4.3	65	—	—
	50	16.5	250	—	—
	30	—	—	55	—
	45	—	—	150	—
	60	—	—	410	—
聚 乙 烯	20	5.1	52	—	—
	30	—	—	15	—
	45	—	—	45	—
	60	—	—	135	—
玻 璃 纸	30	270	2500	—	—
	45	1200	11100	—	—
	60	3200	29600	—	—
粘 纶	30	12	54	25	2.2
	45	23	110	55	2.0
	60	52	230	105	2.2
聚 四 氟 乙 烯	30	2.0	6.4	2.5	2.6
	45	7.8	25	8	3.1
	60	—	—	23	—

后的恒定值。

透速的变化无疑地是高分子聚集态结构改变所致。近年来对高分子聚集态结构研究的进展,可以很好地解释这里观察到的现象。聚乙烯、聚己酰胺和粘纶都是熟知的结晶

性很强的高聚物。小分子在高聚物中的透速与结晶度有密切关系，结晶度愈大透速愈

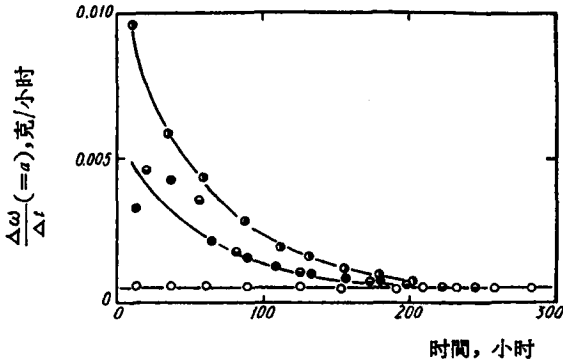


图 4 液体水在聚乙烯中表现透速的变化, 20°

●●● 三个新装的透速杯
○ 与水接触二星期后

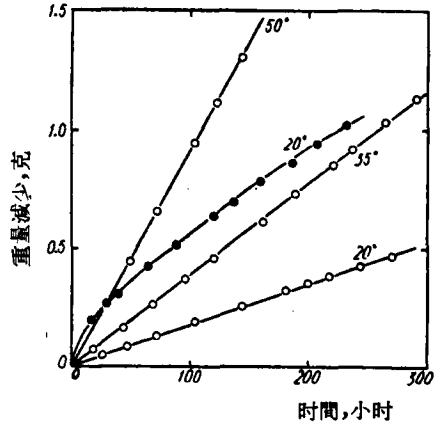


图 5 液体水透过聚己酰胺时透速杯重量的改变

● 新装的透速杯
○ 与水接触三星期后

小^[10-13]。Moore 和 Sheldon^[14,15] 发现有机液体可以促进纤维结晶。Dolezel 和 Cermakova^[16] 用 X 射线衍射证明,在液体水的作用下聚己酰胺的结晶度逐渐增加。因此可以推断,这三种高聚物在液体水的穿透接触下,结晶状态有了改变,从而导致透速的降低,直至达到平衡为止。

就聚乙烯而言,液体水的起始透速要比后期的恒定值高出 10—20 倍。这一实验事实指出,聚乙烯薄膜用水作简单的处理可以使抗透性增加。用作包装材料借以隔绝液体水时,这种处理更属必要。

透速系数

表观透速与膜的面积 A 成正比,与膜的厚度 l 成反比,即

$$Q = P \frac{A}{l},$$

比例常数 P 称为透速系数。从膜的面积、厚度和表观透速计算各高聚物对水蒸气和液体水的透速系数分别列于表 2 和表 3,所用单位为克/厘米/厘米²/小时。

当透过物为水蒸气时,透速系数依赖于膜两侧的蒸气压差。由于在膜的內侧存有干燥剂,蒸气压等于零,膜两侧的蒸气压差可用膜外侧的相对湿度来表示。本工作测量的十一种高聚物,除了玻璃纸对水蒸气的透速系数随相对湿度的增加而急剧增大外,其他十种高聚物在实验的相对湿度范围(10—80%)内,均与相对湿度成正比,如图 6,与最近 Yasuda 和 Stannett^[8] 的实验结果相同。从图 6 的线性关系可以外推得到 100% 相对湿度时即饱和水蒸气压差下高聚物对水蒸气的透速系数 $P_{\text{水}}$,所得结果列于表 3,以便于与液体水的透速系数 $P_{\text{水}}$ 相互比较。为同一目的,各高聚物的 $P_{\text{水}}$ 也画在图 6 中相对湿度为 100% 处。

Thorton 等^[7]曾用容量法测量了水蒸气和水在聚乙烯及纤维中的透速,在聚乙烯中两者的透速系数很接近,而在纤维中水的透速系数则较高。最近 Yasuda 等^[8]用同法在较低温度下测量了在五种高聚物中水蒸气和水透速系数,两者没有差别。本工作的实验结

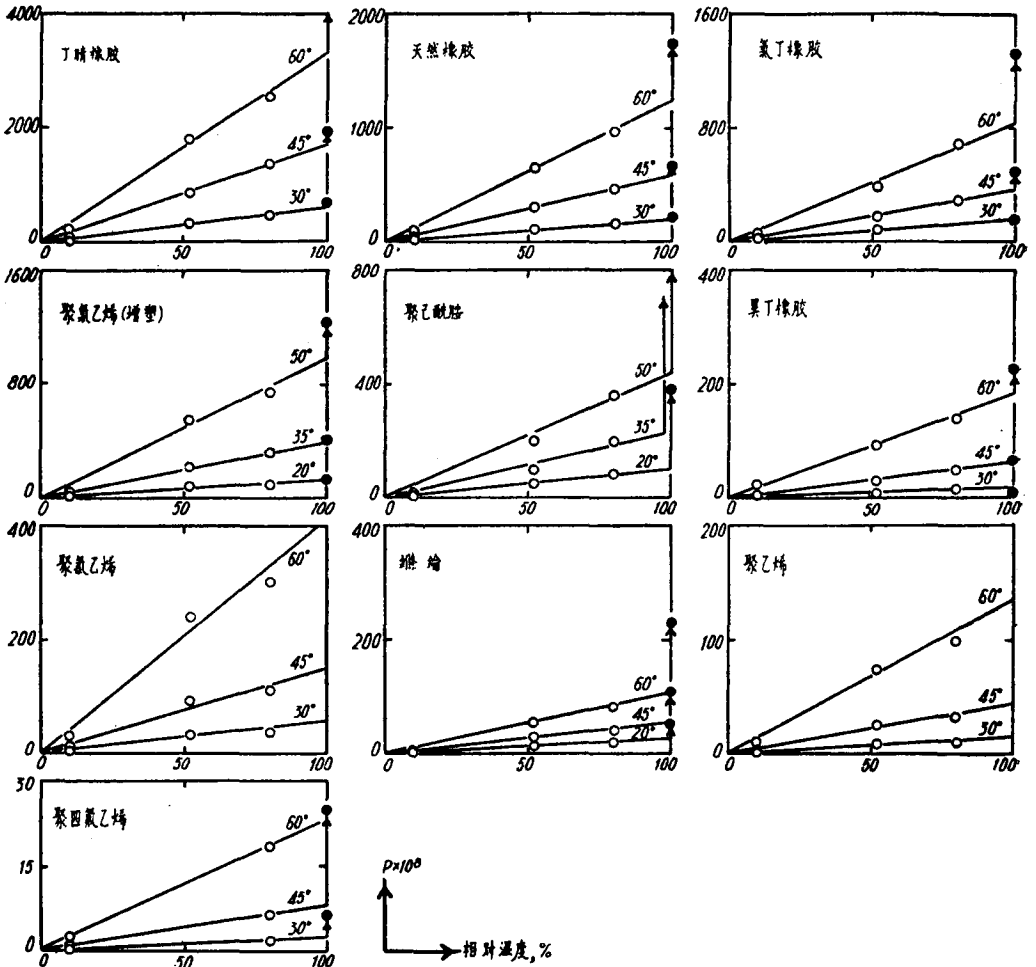


图 6 透速系数与相对湿度的关系

○ 水蒸气 ● 液体水

果(表 3, 图 6), P_w 和 P_{liq} 值并非完全一致, 差异的程度可以用比值 P_w/P_{liq} 表示, 该比值除一个数据(异丁橡胶在 30° 时)小于 1 外, 其他的都大于或接近于 1。比值 P_w/P_{liq} 依赖于高聚物的种类和温度, 如图 7 所示。从图上可以看出, 各高聚物的行为分属两种不同的类型。一类是橡胶类高聚物和聚氯乙烯, 在较低温度时 P_w 和 P_{liq} 值相等, 温度升高两者的差异逐渐增大, 但仍然相近。属于另一类的有聚己酰胺、涤纶和聚四氟乙烯, 都是结晶性高聚物, P_w 值大于 P_{liq} 值高达几倍。聚乙烯没有同温度的直接实验数据, 但从温度依赖性内插估计 P_w/P_{liq} , 也属于这一类。玻璃纸的情况虽然特殊, 但可看出 P_w 值远大于水蒸气的透速系数。Ticknor^[17] 比较了水在玻璃纸中的透速系数与水在液体中的扩散系数, 推断水透过玻璃纸时, 粘性流动似占主要地位。玻璃纸的微孔结构已为电子显微镜的观察^[18] 所证实。这里的实验结果指出, P_w/P_{liq} 值的增大反映了粘性流动成分的增加。至于结晶性高聚物 P_w/P_{liq} 值特别大的原因, 恐与结晶的完整度有关, 因为结晶的缺陷会在晶束或晶粒间形成孔道, 便于液体水的流过。

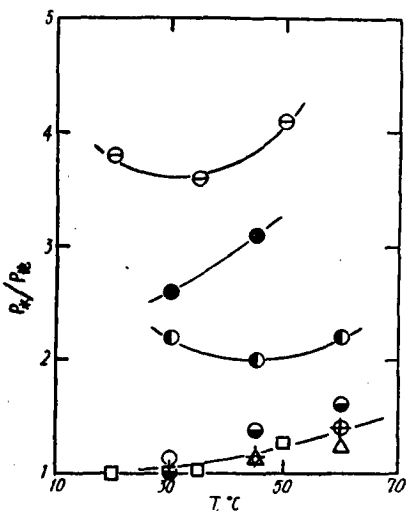


图 7 比值 P_w/P_g 与温度的关系

- 聚己酰胺
- 聚四氯乙烯
- 纖維綸
- 氯丁橡胶
- 丁腈橡胶
- + 天然橡胶
- 聚氯乙烯(增塑)
- △ 异丁橡胶

表 3 水和水蒸气在高聚物薄膜中的透過活化能

高聚物	E_{P_w} , 千卡/克分子	E_{P_g} , 千卡/克分子
丁腈橡胶	12.8	12.0
氯丁橡胶	14.1	10.8
天然橡胶	13.7	12.1
异丁橡胶	16.7	15.3
聚氯乙烯(增塑)	14.0	12.6
聚己酰胺	9.7	9.1
聚氯乙烯	18.0	13.7
聚乙烯	—	12.8
玻璃紙	16.6	—
纖維綸	10.0	9.7
聚四氯乙烯	17.2	14.7

透速系数的温度依赖性

实验所得透速系数都随温度的升高而增大，以

$\log P$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图都是线性的，如图 8a 和 8b，服从

$$P = P_0 e^{-E_p/RT}$$

这一普遍规律^[1]。本工作所测量的十一种高聚物薄膜，透速系数相差达 5 个数量级，图 8

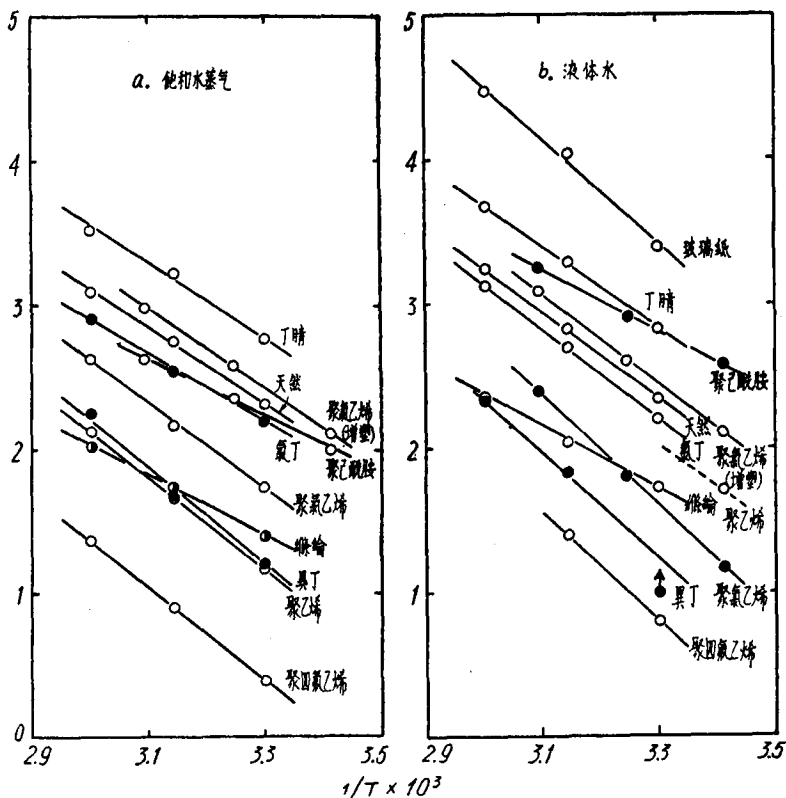


图 8 透速系数的温度依赖性

作为透速譜使用,应对薄膜材料的选择有所助益。从图 8 可以看出,水和水蒸气在亲水性高聚物中的透过性较大,在结晶性高聚物中的透过性较小,聚氯乙烯經增塑后透过性增大等,都与已知的实验事实一致。由图 8 各直綫的斜率計算得到的水与飽和水蒸气的透速活化能列于表 3。飽和水蒸气的透速活化能都略低于液体水,这从 P_w/P_g 比值随温度的升高而增大的事实很易理解。值得注意的是,透速活化能最小的两个高聚物也是纖維綫和聚己酰胺。Eyring^[19]的绝对速率理論指出,粘性流动的温度依赖性小于扩散过程的温度依赖性。纖維綫和聚己酰胺的透速活化能最小这一事实与存在粘性流动的推断是一致的。

摘 要

本工作用重量法測量了水蒸气和液体水在十一种高聚物薄膜中的透过速率。在液体水的穿透接触下,聚乙烯、聚己酰胺、纖維綫的高分子聚集态結構产生变化,致使液体水的透速逐渐降低而趋于—极限恆定值。非晶态高聚物对液体水的透速系数 P_w 与飽和水蒸气的透速系数 P_g 相近,但随温度的升高比值 P_w/P_g 略有增大。晶态高聚物对液体水的透速要比飽和水蒸气的透速大几倍,从而推断有粘性流动的存在。

参 考 文 献

- [1] 参阅 R. M. Barrer, "Diffusion in and Through Solids", Cambridge Univ. Press, 1951; W. Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases.", Academic Press Inc. N. Y. 1960.
- [2] G. Calingaert, H. Shapire, Ind. Eng. Chem. 40, 332 (1948).
- [3] W. J. Muller, Rubber Age 81, 892 (1957).
- [4] H. A. Bent, J. Polymer Sci. 24, 387 (1957).
- [5] J. Pinsky, Modern Plastics 34, (April) 145 (1957).
- [6] S. M. Martin, Jr., India Rubber World 104, 40 (1941).
- [7] E. R. Thornton, V. Stannett, M. Szwarc, J. Polymer Sci. 28, 465 (1958).
- [8] H. Yasuda, V. Stannett, J. Polymer Sci. 57, 907 (1962).
- [9] H. F. Payne, W. H. Gardner, Ind. Eng. Chem. 29, 893 (1937).
- [10] P. W. Morgan, Ind. Eng. Chem. 45, 2296 (1953).
- [11] C. A. Рейтлягер, "Успехи химии и технологии полимеров", Сборник 3, стр. 184, 1960.
- [12] S. W. Lasoski Jr., W. H. Cobbs Jr., J. Polymer Sci. 36, 21 (1959).
- [13] H. Alter, J. Polymer Sci. 57, 925 (1962).
- [14] W. R. Moore, R. P. Sheldon, Polymer 2, 315 (1961).
- [15] R. P. Sheldon, Polymer 3, 27 (1962).
- [16] B. Dolezel, D. Cermakova, Chem. Prum. 6, 325 (1956).
- [17] L. B. Ticknor, J. Phys. Chem. 62, 1483 (1958).
- [18] G. Kanig, A. M. D'Ans, Koll. Z. 149, 1 (1956).
- [19] H. Eyring, J. Chem. Phys. 4, 283 (1936).

PERMEABILITY OF POLYMER FILMS TO WATER VAPOUR AND LIQUID WATER

CHENG YUNG-SHIH AND WANG GUANG-GUO

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The permeability constants of both liquid water and water vapour through eleven polymer films have been measured at three temperatures by weighing method. The permeation rate of liquid water in polyethylene, polycaprolactam, and polyethylene-terephthalate decreases gradually and approaches a limiting value owing to a change of structure in the polymer under the action of liquid water. The permeability constants of amorphous polymers for both liquid water and saturated vapour are nearly the same at a given temperature, but the ratio of them increases slightly above unity with increasing temperature. In the case of crystalline polymers, the permeability constants for liquid water are several times greater than those for saturated vapour, suggesting the existence of viscous flow of the liquid water in the film.