

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:533.15

ДИФФУЗИОННАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕНОСА ГАЗОВ
ЧЕРЕЗ СТЕНКИ ПОЛИМЕРНЫХ ТРУБОК*В. В. Капанин, В. В. Прилипов*

Описана конструкция диффузионной ячейки для исследования переноса низкомолекулярных веществ через стенки полимерных трубок с помощью газового хроматографа. На примере трубок из ПЭ низкой плотности показано, что давление не оказывает влияния на коэффициент проницаемости, а температурная зависимость коэффициента проницаемости аналогична пленкам.

В настоящее время полимеры широко используются для изготовления шлангов, покрытий кабелей и труб различного назначения [1]. Целесообразность применения полимеров для этих целей часто определяется коэффициентами переноса газов через стенку трубы. Перенос газов через полимеры в виде трубок изучен недостаточно. В ряде работ [4-6] описаны приспособления, позволяющие определять перенос газов через стенки полимерных трубок. Однако конструкция диффузионных ячеек не позволяет проводить измерения с достаточной точностью и в широком интервале температур. В работах [2, 3] рекомендуется для определения переноса газов через стенки трубок применять газовую хроматографию, но не приводится описание диффузионных ячеек.

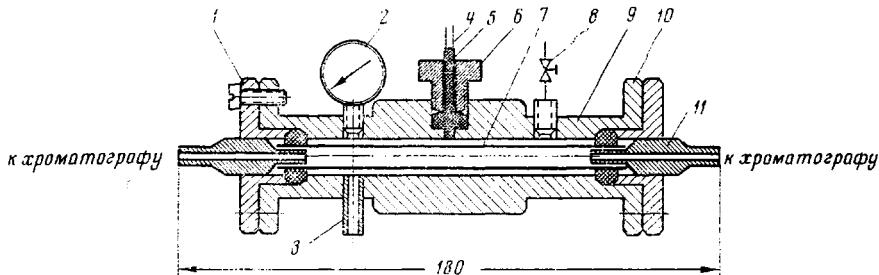


Рис. 1. Схема диффузионной ячейки для определения коэффициентов переноса газов через полимерные трубы

Цель данной работы – разработка конструкции диффузионной ячейки и методики определения коэффициентов переноса газов через полимеры в виде трубок с помощью газовой хроматографии. Установка для изучения переноса газов через полимеры в виде трубки состоит из диффузионной ячейки и газового хроматографа ХЛ-69. Схема диффузионной ячейки представлена на рис. 1. Диффузионная ячейка для определения коэффициентов переноса представляет в основе корпус 9, на котором имеется два штуцера 3, 8. Первый штуцер 3 соединен с баллоном, который заполнен исследуемым газом, второй 8 – снабжен дросселем для выхода газа и регулирования давления. Для измерения давления применяли образцовый манометр 2. Температуру полимера измеряли с помощью термопары 4, соприкасающейся с поверхностью образца. Герметичность ввода термопары достигается применением втулки из фторопласта 5 и уплотнительной гайки 6.

Для изучения газопроницаемости применяли образцы в виде трубок длиною 10 см и наружным диаметром не более 15 мм. Трубку из полимера 7 устанавливали внутри корпуса и закрепляли на втулках 11. Затем на испытуемом образце размещали уплотнительные кольца 10 из резины или фторопласта. Герметичность между стенками трубы и корпусом достигалась путем прижима фланцев 1. Втулки для

закрепления образцов полимера соединяли с помощью трубок из нержавеющей стали с газовой системой хроматографа через кран-дозатор.

Для изучения влияния температуры на перенос газов через трубки диффузионную ячейку размещали в термостате, схема которого показана на рис. 2. Термостат состоит из двухполуцилиндров 1. Для нагревания диффузионной ячейки в термостате размещены нагревательные элементы 3 с термоизоляцией 2, позволяющие создавать равномерное температурное поле. Нагревательные элементы соединены параллельно через магнитный пускатель и автотрансформатор. Скорость повышения температуры регулировали с помощью автотрансформатора и контролировали электронным потенциометром. После закрепления образца испытуемой трубы проверяли

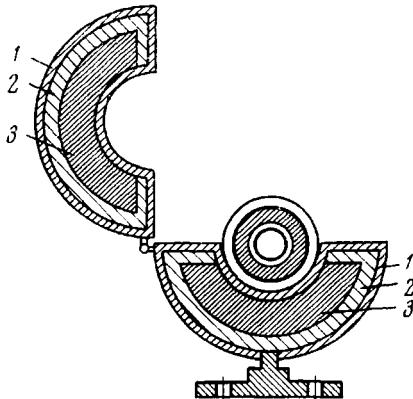


Рис. 2

Рис. 2. Схема термостата для нагревания диффузионной ячейки

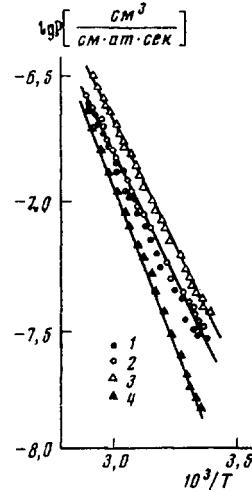


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента проницаемости для ненаполненных (1, 2) и наполненных сажью (3, 4) ПЭ-трубок по гелию (1—3) и аргону (4) от обратной температуры при давлении гелия 1 (1) и 3 ат (2)

герметичность ячейки путем отбора проб газов переключением крана-дозатора хроматографа. Отсутствие пиков кислорода и азота на хроматограмме указывало на герметичность соединений полимерной трубы с газовой системой хроматографа. Отбор проб газов, прошедших через стенки трубы, проводили через каждые 5 мин., время отбора пробы 15 сек. Продолжительность отбора пробы подбирали экспериментально в зависимости от объема трубы из полимера и соединительных трубок с газовым хроматографом. Определение проницаемости газов через стенки трубы заканчивали после достижения одинаковой высоты пиков на хроматограмме для равных интервалов отбора пробы. После определения проницаемости полимерной трубы при комнатной температуре включали термостат и температуру повышали со скоростью 0,2–0,4 град/мин. Точность определения коэффициента проницаемости составляла $\pm 5\%$.

Если коэффициент диффузии D не зависит от концентрации с диффундирующими низкомолекулярными веществами, то первый закон Фика запишется

$$I = -D \text{ grad } c, \quad (1)$$

где I — поток газа, $\text{см}^3/\text{сек}$.

При изучении переноса газов через стенки полимерных трубок выражение для потока в цилиндрических координатах r, θ, z запишется [7]

$$I = -D \left(\frac{\partial c}{\partial r} j_r + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} j_\theta + \frac{\partial c}{\partial z} j_z \right), \quad (2)$$

где j_r, j_θ, j_z — соответствующие единичные векторы. Для одномерного переноса $\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{\partial c}{\partial z} = 0$ и уравнение (2) примет вид

$$I = \frac{\partial \theta}{\partial t} = -D \frac{\partial c}{\partial r} j_r. \quad (3)$$

В случае изучения переноса низкомолекулярных веществ через тонкостенную трубку $\frac{\partial c}{\partial r}$ можно считать независимым, поэтому уравнение (3) после интегриро-

вания по t запишется

$$Q = -D \frac{\partial c}{\partial r} t, \quad (4)$$

где Q – количество газа, см^3 , $\partial c / \partial r$ может быть определено из решения уравнения второго закона Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c, \quad (5)$$

где ∇^2 – оператор Лапласа. В цилиндрических координатах уравнение (5) можно записать

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} + r^2 \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \quad (6)$$

Для одномерного и стационарного переноса низкомолекулярного вещества $\partial c / \partial \theta = \partial c / \partial z = \partial c / \partial t = 0$. Тогда из уравнения (6) получим

$$\frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (7)$$

Решение уравнения (7), удовлетворяющее граничным условиям, имеет вид

$$c = \frac{c_2 - c_1}{\ln r_2/r_1} \ln r + \frac{c_1 \ln r_2 - c_2 \ln r_1}{\ln r_2/r_1} \quad (8)$$

при $r=r_1$ $c=c_1$; $r=r_2$ $c=c_2$.

Из уравнения (8) следует

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{c_2 - c_1}{r \ln r_2/r_1} \quad (9)$$

После подстановки $(\partial c / \partial r)$ в уравнение (4), получим

$$Q = \frac{2\pi L(c_2 - c_1)t}{r \ln r_2/r_1} \quad (10)$$

Так как растворимость газов подчиняется закону Генри, то

$$c = \sigma p, \quad (11)$$

где σ – коэффициент растворимости, p – парциальное давление.

После подстановки c из уравнения (11) в (10) и соответствующих преобразований выражение для расчета коэффициента проницаемости P примет вид

$$P = \frac{Q \ln r_2/r_1}{2\pi L(p_2 - p_1)t} \left[\frac{\text{см}^3}{\text{см} \cdot \text{ат} \cdot \text{сек}} \right], \quad (12)$$

где $p_2 - p_1$ – разность парциальных давлений газа и $P = D\sigma$.

Коэффициент диффузии определяли по методике, описанной в [8], а коэффициент растворимости рассчитывали по измеренным величинам коэффициентов проницаемости и диффузии.

Коэффициенты переноса гелия через трубы из ПЭ низкой плотности

| Полимер | $P_{20^\circ \cdot 10^6}$, $\text{см}^3/\text{см} \cdot \text{ат} \cdot \text{сек}$ | $D_{20^\circ \cdot 10^6}$, $\text{см}^2/\text{сек}$ | $\sigma_{20^\circ \cdot 10^2}$, $\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{ат}$ | E_p^* , ккал/моль |
|-----------------------|---|---|---|------------------------|
| ПЭ | 2.1 | 7.0 | 0.3 | 8.8 |
| ПЭ, наполненный сажей | 3.0 | 7.5 | 0.4 | 8.8 |

* E_p – эффективная энергия активации проницаемости.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов проницаемости для ПЭ-трубок от обратной температуры. В интервале температур $20-80^\circ$ зависимость имеет прямолинейный характер. Коэффициент проницаемости ПЭ, наполненного сажей по гелию, имеет несколько большую величину. Давление исследуемого газа не оказывает влияния на коэффициент проницаемости.

В таблице приведены величины коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости гелия для ПЭ. Сравнение коэффициентов переноса и эффективной энергии активации проницаемости, полученных для ПЭ-трубок, с данными, полученными в [8] для ПЭ-пленок, показало хорошую сходимость результатов в обоих случаях.

Разработанная конструкция диффузионной ячейки позволяет проводить исследование переноса газов через полимеры в виде трубок с помощью газового хроматографа в широком интервале температур.

Поступила в редакцию
19 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Яковлев, Технология изготовления изделий из пластмасс, «Химия», 1968, стр. 300.
2. A. G. Ferrari, Mod. Plast, 1964, N 10, 153.
3. J. K. Stansfield, Gas. Chromatogr., 1968, 158.
4. W. Theilacker, Angew. Chemie, 66, 641, 1954.
5. A. H. Carwin, C. Karr, Analyt. Chem., 20, 1116, 1948.
6. K. Petanides, G. Heimke, Chem. Technol., 2, 290, 1973.
7. P. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 16.
8. В. В. Капанин, О. Б. Леманик, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., A16, 911, 1974.

УДК 541.64:539.3

УСТАНОВКА ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИМЕРОВ

Г. А. Белинский, Л. А. Мазлова, В. Д. Смирнов,
И. Г. Твердохлеб, В. И. Герасимов

Приведена схема установки, в которой для структурно-механических исследований образцов используются одновременно следующие методы: дифракция рентгеновых лучей в больших и малых углах, тензометрия, дифференциальный термический анализ. Возможности установки иллюстрируются результатами по исследованию процесса отжига и плавления ориентированного кристаллического полимера.

Обычные методы дифракции рентгеновых лучей в больших и малых углах из-за необходимости длительных экспозиций не могут быть использованы для исследования структурных превращений, происходящих в процессе различного рода воздействий на изучаемый объект. Исключение составляют случаи, когда экспозиционное время может набираться многократным повторением исследуемого процесса. Так, при изучении структурных изменений, происходящих в закристаллизованных полимерных образцах в процессе упругого нагружения [1] благодаря использованию стробоскопического эффекта дифракцией рентгеновых лучей удалось зафиксировать параметры элементарной ячейки на определенных фазах нагружения. Общая экспозиция набиралась за счет большого числа циклов нагружения образца. В случае, когда воздействие на полимер приводит к необратимым изменениям в структуре, как, скажем, при отжиге или плавлении, экспозиция может быть набрана повторением процесса для нескольких образцов [2]. Очевидно, в обоих случаях результаты получаются усредненными по большому числу измерений.

Использование в последнее время рентгеновских электронно-оптических преобразователей для регистрации и усиления дифракционных картин [3–6] позволяет значительно сократить времена экспозиций и получать достаточное количество информации в процессе одного опыта. Это обстоятельство значительно расширяет возможности использования метода дифракции рентгеновых лучей для проведения одновременных исследований параллельно с другими физико-химическими методами.

В данной работе описывается установка, на которой можно одновременно исследовать следующие характеристики изучаемых объектов: кристаллическую структуру (дифракция рентгеновых лучей в больших углах), надмолекулярную структуру (дифракция рентгеновых лучей в малых углах), термодинамическое состояние (ДТА), механические свойства (тензометрическое измерение механических напряжений в образце), температуру образца.

Блок-схема установки показана на рис. 1. Основным элементом установки является агрегат для проведения рентгенографических исследований в больших и малых углах [6]. В качестве источника рентгеновых лучей использовали трубку с вращающимся анодом фирмы «Rigaku Denki» (размер фокуса $30 \times 1200 \text{ мкм}^2$; напряжение $U_a = 60 \text{ кв}$, сила тока $I_a = 7 \text{ ма}$). Регистрировали рассеянное на образце излучение рентгеновским электронно-оптическим преобразователем (РЭОП), усиливающим ди-