

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1976

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:532.72:543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ МЕТАНА, ПАРОВ БЕНЗОЛА И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА В ПЛЕНКАХ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е. Н. Росоловская, Я. Сальвински

Сделана попытка применить хроматографический метод для определения эффективного коэффициента диффузии неполярных веществ в пленках полиэтилена различной толщины. Обнаружено уменьшение величины D с уменьшением геометрической толщины пленки. Дано объяснение этого на основе предположения об участии в массообмене только части слоя пленки, глубина которого изменяется с ее геометрической толщиной. Сделан вывод о непригодности хроматографического метода для точных определений D в полимерах.

Увеличивающееся из года в год применение полимерных пленок в различных областях (упаковка продуктов, очистка воды, медицина), а также интерес к вопросам строения полимеров делает необходимым исследование процессов массопереноса различных веществ в пленках на их основе. В последние годы появилось несколько работ, в которых для определения проницаемости пленок применен метод газовой хроматографии [1—8], несомненно имеющий ряд ценных достоинств. Он позволяет, в частности, регистрировать очень малые изменения концентрации диффундирующих веществ. Однако в работах [1—6, 8] хроматограф используется лишь как аналитический прибор. Методики этих работ по существу варианты проточных стационарных [1—6] или нестационарных методов [8], подробно описанных в [9]. Собственно хроматографический метод, основанный на описании переноса вещества в хроматографической колонке, использован только в работе [7]. Неподвижной фазой являлась полимерная пленка, нанесенная на стеклянные шарики. Для получения значения коэффициента диффузии авторы использовали уравнение Ван-Деемтера [10]

$$H = A + B/u + Cu, \quad (1)$$

где H — величина эквивалентной теоретической тарелки, A , B , C — коэффициенты, связанные с продольным размыванием в слое вследствие вихревой диффузии, молекулярной диффузии и диффузии в массе неподвижной фазы, u — скорость газа-носителя. Для неподвижной фазы в виде тонкой однородной пленки толщиной d_n на шариках Гиддингсом [11] было предложено следующее уравнение:

$$C = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{d_n^2}{D} \cdot \frac{k'}{(1+k')^2}, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии в пленке, k' — емкостный фактор, равный $(t_R - t_0)/t_0$; t_R — время удерживания вещества, t_0 — время удерживания несорбирующегося вещества. Авторы делают вывод о перспективности применения метода.

Два обстоятельства имеют важное значение при использовании хроматографического метода. Первое — связано со сложностью нанесения однородной пленки из растворителей на носитель (стеклянные шарики) с обязательным условием неизменности морфологии и кристалличности исходного полимера. Второе — принципиальное — заключается в том, что в хроматографических условиях проведения опытов из-за малых времен контакта диффундирующих паров с полимером велика вероятность неполного использования толщины пленки. Доля эффективной части, участвующей в обмене массы, неопределенна и может меняться с температурой. В связи с этим была предпринята данная работа, ставившая целью определение хроматографическим методом коэффициентов диффузии неполярных веществ в полимерных пленках разной толщины.

Опыты проводили на хроматографе «Хром-31» с ионизационным детектором; газ-носитель — гелий. Использовали колонку из нержавеющей стали длиной 660 мм и диаметром 6 мм. «Мертвый» объем не превышал двух процентов от объема заполнен-

ной колонки. Давление на входе измеряли либо образцовым манометром, либо манометром, заполненным легким маслом. Объемные скорости газа-носителя при температуре колонки рассчитывали из величин объемных скоростей на выходе из колонки. Последние при любом заданном давлении на входе получали из калибровочных прямолинейных графиков. Для их построения измеряли скорость газа на выходе из колонки при нескольких давлениях на входе и данных температуры колонки и атмосферного давления. В расчетах учитывали давление водяных паров в пленном измерителе скорости газа и коэффициент, учитывающий перепад давления вдоль колонки (по Джемсу и Мартину)

$$f = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_b/P_0)^2 - 1}{(P_b/P_0)^3 - 1}, \quad (3)$$

где P_b — давление на входе в колонку и P_0 — атмосферное давление. Наибольшая разница между давлением на входе P_b и выходе P_0 колонки составляла 47 тор, что соответствовало $f=0,97$.

Линейную скорость газа-носителя u в колонке рассчитывали по уравнению

$$u = \frac{v}{\alpha \cdot S}, \quad (4)$$

где v — объемная скорость при температуре колонки, см³/сек; S — сечение колонки, см²; α — доля свободного объема колонки, рассчитанная из объема пустой колонки, веса и плотности набивки колонки.

Колонку заполняли стеклянными шариками с нанесенной на них пленкой ПЭ ($\rho=0,927 \text{ г/см}^3$). Использовали стеклянные шарики диаметром 0,25 мм. Для нанесения пленки шарики заливали раствором ПЭ в ксиоле. На 50 г шариков брали 50 мл раствора, содержащего от 0,30 до 1,21 г полимера. Сосуд с шариками автоматически непрерывно вращался. Удаление растворителя происходило медленно при слабом подогреве и разряжении, создаваемом водоструйным насосом. Толщину полимерной пленки d_n рассчитывали из соотношения

$$d_n = \frac{m}{\rho \cdot s}, \quad (5)$$

где m — вес полимера, осажденного на 1 г шариков, г; ρ — плотность полимера, г/см³; s — геометрическая поверхность 1 г шариков, см². Величину m определяли по разности веса шариков с пленкой и без нее. Пленку полимера растворяли в горячей хромовой смеси.

Осущененные органические вещества вводили в колонку микрошиприцами на 5 и 10 мкл. Бензол и ССl₄ в виде паров в смеси с сухим воздухом. Время удерживания и ширина пика не зависели от величины пробы.

Из параметров хроматографического пика была рассчитана величина эквивалентной теоретической тарелки из простого соотношения

$$H = \frac{L}{5,54} \left(\frac{l}{t_R} \right)^2, \quad (6)$$

где L — длина колонки, см, l — ширина, измеренная на половине высоты пика, сек. Значение константы C получали из наклона прямолинейной части кривых на графике в координатах H — u , а затем с применением уравнения (2) рассчитывали D .

Были измерены коэффициенты диффузии бензола, ССl₄ и СН₄ в пленках ПЭ различной толщины (0,7—1,3—1,7—1,9 и 2,9 нм) при температурах 45 и 70°. На рис. 1 представлены графики, иллюстрирующие зависимость высоты эквивалентной тарелки от скорости газа-носителя, полученные для исследованных веществ в пленке ПЭ толщиной 2,9 нм. Подобная зависимость $H=f(u)$ наблюдалась для пленок и другой толщины. Рассчитанные величины члена уравнения Ван-Деемтера C , коэффициентов k' и коэффициентов диффузии D приведены в таблице. Коэффициенты диффузии, полученные нами, по порядку соответствуют величинам, цитированным в литературе. В работе [12] для метана при температуре 25° коэффициенты диффузии в полизтилене плотности 0,964 и 0,914 г/см³, соответственно равны $0,57 \cdot 10^{-7}$ и $1,93 \cdot 10^{-7}$ см²/сек, были определены методом сорбции. Для бензола в полизтилене коэффициент диффузии, определенный хроматографическим методом, но только для одной толщины пленки был равен $D=0,82 \cdot 10^{-8}$ см²/сек при 25° [7].

Как видно из рис. 2, коэффициенты диффузии меняются с изменением толщины пленки. Для бензола и ССl₄ при 70° наблюдается увеличение почти в 10 раз, для метана в 3 раза с увеличением толщины от 0,7 до 2,9 нм. Такое большое различие для пленок разной толщины нельзя приписать неодинаковой степени кристалличности образцов полизтилена, возможно, возникающей в условиях нанесения пленки на стеклянные шарики из раствора.

Можно было бы предположить, что пленка ПЭ состоит как бы из двух слоев: эффективного, участвующего в процессе обмена массы во время течения потока диффузанта вдоль хроматографической колонки, и пассивного — носителя первого слоя. Толщина эффективного слоя является постоянной для исследованных пленок. В этом

случае определенная из уравнения (2) величина D/d_n^2 (d_n — толщина участкового в массообмене слоя) должна бы быть постоянной величиной независимо от геометрической толщины пленки. Однако данные таблицы показывают, что эта величина с ростом толщины полимерной пленки уменьшается. Так, для метана с 0,702 до 0,151 при 45° и с 1,115 до 0,607 при 70° ; то же наблюдается для бензола и четыреххлористого углерода.

Наблюдаемые выше изменения величины D/d_n^2 с возрастанием геометрической толщины указывают на то, что эффективный слой не только существует, но что его-

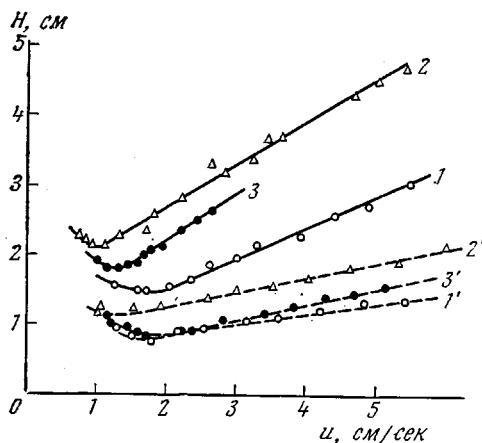


Рис. 1

Рис. 1. Кривые Ван-Деемтера для разных веществ и пленки полиэтилена толщиной $d_n=2,9 \cdot 10^{-4}$ см при 45° (1-3) и 70° (1'-3'): 1, 1' — бензол, 2, 2' — CCl_4 , 3, 3' — метан

Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии D от толщины пленки полиэтилена (обозначения см. рис. 1)

толщина непостоянна в разных пленках. Для объяснения этого рассмотрим механизм обмена массы газ — полимер в элементе объема. Когда вещество растворяется в полимерной пленке, через какое-то время оно должно равномерно распределяться в слое. Так как диффузия в полимерные пленки протекает относительно медленно, а время контакта в хроматографических опытах невелико, то возникающий по слою градиент концентрации не исчезает за то время, которое вещество находится в контакте с данным элементом пленки. В результате количество вещества, растворяющегося в полимере, меньше, чем было бы, если бы происходило выравнивание концентраций по слою за время контакта с данным элементом пленки. Нерасторванное вещество движется к выходу из колонки, вызывая расширение полосы. Процесс, обратный растворению, также будет характеризоваться значительным градиентом концентрации по слою. Вещества из объема пленки не могут дифундировать со скоростью, достаточной для поддержания постоянной концентрации на поверхности пленки. Теперь перейдем к пленкам с разной геометрической толщиной. В свете вышеизложенного механизма передвижения, глубина проникновения вещества в пленку, т. е. эффективная толщина, градиент концентрации и количество растворенного вещества при одной и той же скорости газа-носителя, должны возрастать с ростом геометрической толщины полимерной пленки. Это должно проявляться в возрастании величин H и пропорционального ей члена C при переходе от самого тонкого слоя к слоям полимера большей толщины. Такую закономерность мы и наблюдаем на опыте (таблица).

В соответствии с вышеуказанным механизмом должен изменяться фактор k' , так как с изменением (возрастанием) эффективной толщины возрастает количество растворенного вещества. Вместе с тем, как показывают таблицы, величина близка к постоянной для разных пленок. Ее колебания не превышают $\pm 7\%$, что укладывается в точность измерения времен удерживания. Практическая неизменность значений объясняется тем, что влияние изменений эффективной толщины d_{eff} на k' мало, а точность измерений времен удерживания в хроматографических опытах не позволяет заметить малых изменений k' . Малое влияние d_{eff} на k' становится очевидным, если разобрать уравнение

$$k' = K \frac{v_n}{v_r}, \quad (7)$$

где K — константа распределения, v_n и v_r — объемы неподвижной и подвижной фаз. Всегда в любом месте колонки выполняется уравнение $v_n + v_r = \text{const}$, а изменение d_{ϕ} приводит к изменению v_n , v_r и v_n/v_r . При этом изменения k' будут небольшими, т. к. $v_r \gg v_n$.

Таким образом, причиной изменения величины D/d_n^2 с изменением геометрической толщины пленки является непостоянный эффективный слой полимера в присутствии каждого постоянным емкостного фактора.

Коэффициенты диффузии паров ненаполярных веществ в пленках полистибена разной толщины

Толщина пленки $d_n \cdot 10^4$, см	Коэффициент уравнения Ван-Деемтера $C \cdot 10^3$, сек $^{-1}$	Емкостный фактор k'	D/d_n^2	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^8$, см 2 /сек
Бензол				
0,7	106/77 *	8,33/4,61	0,732/1,543	0,36/0,76
1,3	150/113	8,66/4,72	0,500/1,033	0,85/1,76
1,7	181/129	8,78/4,53	0,412/0,934	1,19/2,70
1,9	215/131	8,77/4,91	0,347/0,874	1,25/3,16
2,9	443/150	7,24/4,51	0,195/0,806	1,64/6,78
Четыреххлористый углерод				
0,7	120/112	7,53/4,23	0,702/1,115	0,34/0,54
1,3	297/124	7,34/4,61	0,289/0,956	0,49/1,62
1,7	364/154	7,60/4,03	0,232/0,839	0,67/2,43
1,9	440/150	7,66/4,64	0,188/0,789	0,72/3,00
2,9	578/208	7,15/4,21	0,151/0,607	1,27/5,10
Метан				
0,7	149/43	0,355/0,247	1,053/3,020	0,52/1,48
1,3	283/94	0,373/0,257	0,568/1,410	0,96/2,38
1,7	375/118	0,320/0,249	0,397/1,110	1,15/3,46
1,9	463/141	0,385/0,251	0,352/0,920	1,27/3,32
2,9	670/222	0,376/0,253	0,241/0,589	2,02/4,96

* В числителе при 45°, в знаменателе при 70°.

Надо заметить, что другой причиной изменений величин коэффициентов диффузии можно считать способ расчета через величины D/d_n^2 , где d_n включает как эффективную, так и пассивную часть пленки. В связи с этим наблюдаются большие различия в величинах D по сравнению с различиями C с ростом толщины пленки.

Анализ полученных в работе экспериментальных данных показал, что хроматографический метод определения коэффициентов диффузии в полимерных пленках не может быть применен для точных измерений в связи с трудностью определения эффективной толщины пленки, участвующей в процессе обмена массы во время опыта.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2 X 1975

Гливицкий институт физикохимии
и технологий полимеров, ПИР

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Kuntz, I. K. Cornwell, Tappi, 45, 583, 1962.
2. H. L. Fricke, Packag. Engng, 7, 51, 1962.
3. H. Niebergall, Kunststoffe, 58, 242, 1968.
4. M. Karel, O. Issenberg, L. Ronsivalle, V. Jurin, Food Technol., 17, 91, 1963.
5. G. M. Gautheret, Plastics mod. elastomeres, 21, 107, 1969.
6. S. G. Gilbert, D. Pegar, Packag. Engng, 14, 66, 1969.
7. D. G. Gray, I. E. Guillet, Macromolecules, 6, 223, 1973.
8. B. B. Капанин, О. Б. Леманник, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., A16, 911, 1974.
9. I. Crank, G. S. Park, Diffusion in Polymers, N. Y., 1968.
10. I. I. Van Deemter, F. I. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Chem. Engng Sci., 5, 271, 1956.
11. I. C. Giddings, Analyt. Chem., 35, 439, 1963.
12. A. S. Michaels, H. I. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 413, 1961.
13. E. D. Schupp, III, «Chromatografia gazowa», PWN-Wa, 1972, стр. 90.