

УДК 541.64:539.217

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ
МЕМБРАН**

Рудобашта С. П., Дмитриев В. М., Плановский А. Н.

Экспериментально исследованы и проанализированы диффузионное равновесие и массопроводность водяного пара в полимерных пленках из полиамидов 6 и 12 и из ПВХ. Изотермические концентрационные зависимости коэффициентов массопроводности (диффузии) получены стационарным и нестационарным методами и показана их хорошая согласуемость. Получены выражения коэффициентов проницаемости и массопередачи по газовой фазе через частные кинетические параметры для стационарного режима. Изложен зональный метод расчета кинетики влагопоглощения гигроскопического материала, упакованного в полимерную тару, с использованием данных по массопроводности.

В настоящее время большое промышленное значение имеет проблема герметичного затаривания химических, пищевых, фармацевтических и других продуктов, а также приборов, машин и установок для обеспечения качественного их сохранения. В связи с развитием синтеза высокомолекулярных веществ широкое применение в мировой практике для указанных целей получили непористые полимерные пленки. Поэтому актуальное значение имеет изучение как механизма паропроницаемости этих материалов, так и кинетических закономерностей процесса.

Проникновение газа или пара через мембрану может происходить различным образом — в зависимости от ее структуры: если материал обладает капиллярно-пористой структурой, то перенос вещества обусловливается явлениями, разыгрывающимися в порах [1], если же он в предельном случае является непористым веществом, то компонент мигрирует путем молекулярной диффузии.

Массопередача через непористую мембрану осуществляется в результате последовательного действия следующих элементарных актов: диффузии (молекулярной или турбулентной) распределляемого вещества из ядра среды к поверхности мембранны, абсорбции, диффузии, десорбции и массоотдачи с другой стороны мембранны в окружающую среду. При этом обычно в силу большой величины диффузионного сопротивления мембранны без ущерба для точности можно пренебречь диффузионными сопротивлениями пограничных слоев и считать концентрации пара в ядре внешних фаз равными таковым у поверхности мембранны. В этих условиях факторами, определяющими процесс, являются изотермы сорбции-десорбции пара и молекулярная диффузия его в полимере.

Ниже излагаются результаты экспериментального исследования сорбционного равновесия и диффузии водяного пара в полимерных пленках из полиамидов 6 и 12 и из ПВХ,дается их анализ и обсуждается методика расчета кинетики влагопоглощения гигроскопического материала в упаковочной таре. Характеристики исследованных пленок приведены в таблице.

Характеристики исследованных полимерных пленок

Материал	$\rho_0, \text{кг}/\text{м}^3$	Толщина, $\mu\text{м}$	Тип пленки
ПВХ	1280	80	Пластифицированная, техническая марки В
Поликаапропионат (ПК)	1160	70	ПК-4 марки А
Полиамид-12-Э (ПА-12р)	1020	50	Рукавная
Полиамид-12-Э (ПА-12о)	1040	60	Односторонне ориентированная с термо- обработкой

Сорбционное равновесие исследовали статическим методом: образцы помещали над насыщенными растворами солей, создающими определенную упругость пара, выдерживали длительное (~3 месяца) время и анализировали весовым методом на содержание влаги.

Полученные изотермы сорбции показаны на рис. 1. Их рассмотрение выявляет следующие закономерности: 1) изотермы сорбции имеют вид слабо вогнутых к оси давления пара кривых, плавно переходящих в прямые линии при относительной влажности воздуха $\phi < 0,05$; 2) увеличение температуры уменьшает величину сорбции, не изменяя характера равновесной зависимости.

Близкий к линейному вид зависимости $C_p = f(\phi)$ в области малых влагосодержаний соответствует закону Генри, справедливому для идеальных растворов, и указывает на абсорбционный характер поглощения паров воды этими полимерами.

Изотермический массоперенос в твердой фазе в теории массопередачи описывают уравнением массопроводности [2-4]

$$i = -k \operatorname{grad} C' = -k\rho_0 \operatorname{grad} C, \quad (1)$$

где i — плотность потока массы, $\text{кг}/\text{м}^2\text{сек}$, k — коэффициент массопроводности, $\text{м}^2/\text{сек}$; C' , C — объемная концентрация ($\text{кг}/\text{м}^3$) и относительная весовая доля ($\text{кг}/\text{кг}$ твердой фазы) распределаемого компонента соответственно; ρ_0 — плотность сухого материала, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Уравнение (1) формально аналогично уравнениям диффузии Фика в растворе и уравнению теплопроводности Фурье, однако в отличие от первого выражает не чисто молекулярную диффузию, а всю совокупность элементарных механизмов переноса, протекающих под действием градиента концентрации [1, 5].

При переносе вещества в твердом непористом материале транспорт распределаемого компонента осуществляется по типу молекулярной диффузии, но в силу действия ряда факторов: неподвижности молекул полимера в целом, неидеальности системы и неоднородности структуры результирующий кинетический коэффициент отличается от собственно коэффициента молекулярной самодиффузии распределаемого компонента [6] и представляет собой некоторый эффективный коэффициент диффузии. Этот коэффициент трактуется далее в терминах общей теории массопередачи.

Известны различные методы определения коэффициентов массопроводности (диффузии) [7]. Авторами [8-11] описан статический метод экспериментального определения концентрационной зависимости коэффициента массопроводности, который был использован также в данной работе. Опыты осуществляли следующим образом. Сосуды цилиндрической формы заполняли насыщенными растворами различных солей, создающих определенную влажность воздуха во всем диапазоне ϕ от 0 до 1. Сосуды герметично закрывали пленкой и помещали в специально сконструированный сушильный шкаф с циркулирующим воздухом нулевой влажности и постоянной температуры. Периодически через некоторое время сосуды взвешивали без извлечения их из сушильного шкафа с точностью 10^{-7} кг .

По достижении стационарного режима по убыли веса сосудов рассчитывали плотности потоков пара через мембранны i и строили зависимость $i=f(C_i)$, где C_i — влагосодержание пленки на внутренней поверхности мембранны, которая находилась из кривых равновесия (рис. 1) по значениям влажности воздуха в сосуде у поверхности мембранны φ_1 . Величины φ_1 находили по уравнению

$$\varphi_1 = \varphi_{\text{нас}} - i \frac{hRT}{D p_{\text{нас}} M}, \quad (2)$$

где $\varphi_{\text{нас}}$ — относительная влажность воздуха над поверхностью раствора в состоянии насыщения; h — расстояние от уровня раствора в сосуде до по-

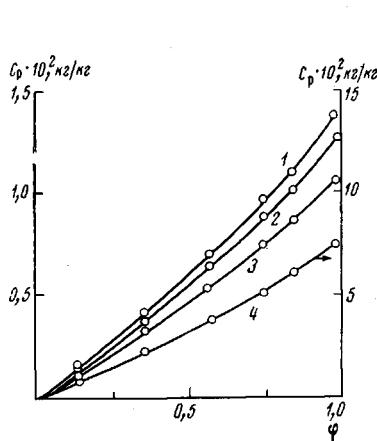


Рис. 1. Изотермы сорбции водяного пара полимерными пленками ПВХ (1), ПА-12р (2), ПА-12о (3) и ПК-4 (4) при 30°

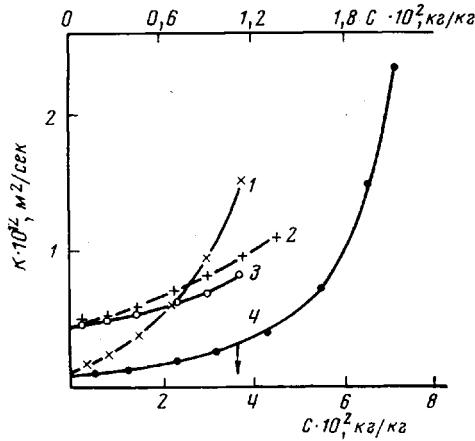


Рис. 2. Зависимость $K=f(C)_t$ для пленок из ПА-12о (1), ПА-12р (2), ПВХ (3) и ПК-4 (4) при 30°

верхности мембранны, m ; R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·град; T — температура, °К; M — молекулярная масса воды, кг/моль; D — коэффициент диффузии водяного пара в воздухе, $\text{м}^2/\text{сек}$; $p_{\text{нас}}$ — давление насыщенного пара, $H/\text{м}^2$.

Коэффициент массопроводности рассчитывали по формуле [8, 9]

$$k = \frac{d}{\rho_0} \frac{di}{dC_i}, \quad (3)$$

где d — толщина мембранны, m .

На рис. 2 приведены полученные зависимости $k=f(C)_t$ для исследованных пленок, которые, как видно, однотипны и характеризуют возрастание коэффициента массопроводности с влагосодержанием полимера.

С целью проверки концентрационные зависимости коэффициентов массопроводности исследованных материалов находили также нестационарным зональным методом, описанным в [12]. В соответствии с этим методом снимали кривые сушки (десорбции) предварительно максимально увлажненных образцов пленок при постоянной температуре среды и скорости обдува образца, исключающей внешнее диффузионное сопротивление. Из полученных кривых кинетики рассчитывали коэффициенты массопроводности в функции влагосодержания материала по уравнению, приведенному в [12].

Данные измерений представлены на рис. 2. Хорошее совпадение коэффициентов, найденных стационарным и нестационарным методами, подтверждает достоверность полученных результатов и, кроме того, доказывает выполнимость уравнения массопроводности (1). Следует отметить,

что указанный нестационарный метод в экспериментальном отношении значительно проще стационарного и поэтому может быть рекомендован для подобного рода исследований.

Коэффициенты массопроводности исследованных полимеров имеют порядок $10^{-12} - 10^{-13} \text{ м}^2/\text{сек}$, что свидетельствует о молекулярном механизме массопереноса, поскольку коэффициенты массопроводности капиллярно-пористых материалов имеют величину на 2-3 порядка большую [1, 5]. Возрастание значений коэффициента k с концентрацией объясняется увеличением подвижности мигрирующих молекул и снижением величины энергии активации [6, 7]. Из приведенных данных видно, что задача массопроводности в исследованных материалах является существенно нелинейной.

Для характеристики проницаемости мембран используется обычно понятие коэффициента проницаемости K ($\text{кг}/\text{м}^2\text{сек}$) \cdot $\text{м}/(\text{Н}/\text{м}^2)$, вводимого по следующему соотношению, записываемому для стационарных или квазистационарных режимов

$$i = K \frac{p_1 - p_2}{d} \quad (4)$$

где p_1, p_2 — парциальные давления пара в средах по обе стороны мембраны (вдали от нее), $\text{Н}/\text{м}^2$.

Рассмотрим условия, при которых уравнение (1) преобразуется к виду (4).

Для стационарного режима из выражения (1) имеем

$$i = \rho_0 \left[\frac{1}{C_1 - C_2} \int_{C_1}^{C_2} K(C) dC \right] \frac{C_1 - C_2}{d} = \rho_0 \bar{K} \frac{C_1 - C_2}{d} \quad (5)$$

где $\bar{K} = \frac{1}{C_1 - C_2} \int_{C_1}^{C_2} K(C) dC$ — среднеинтегральное значение коэффициента

massopроводности в интервале концентраций $C_1 - C_2$, $\text{м}^2/\text{сек}$, C_2 — концентрация растворенного компонента в твердой фазе у внешней поверхности мембраны, $\text{кг}/\text{кг}$ твердой фазы.

Если изотерма сорбции-десорбции линейна, то уравнение (5) может быть переписано в виде

$$i = A_p \bar{K} \rho_0 \frac{P_1 - P_2}{d}, \quad (6)$$

где $A_p = \frac{C_p}{p}$ — тангенс угла наклона линии равновесия, $\text{кг}/\text{кг}$ твердой фазы, $\text{Н}/\text{м}^2$; P_1, P_2 — равновесные парциальные давления пара у поверхностей мембранны, $\text{Н}/\text{м}^2$.

Записывая далее уравнения массоотдачи для обоих пограничных слоев мембранны

$$i = \beta p_1 (p_1 - P_1) \quad (7)$$

$$i = \beta p_2 (P_2 - p_2) \quad (8)$$

где $\beta p_1, \beta p_2$ — коэффициенты массоотдачи, отнесенные к разности парциальных давлений пара, $\text{кг}/\text{м}^2\text{сек}/(\text{Н}/\text{м}^2)$, и, рассматривая совместно уравнения (6-8), получим

$$i = \frac{1}{\frac{1}{\beta p_1} + \frac{1}{A_p k \rho_0} + \frac{1}{\beta p_2}} (p_1 - p_2) = K_p (p_1 - p_2) = K_p d \frac{p_1 - p_2}{d} = K \frac{(p_1 - p_2)}{d}, \quad (9)$$

где K_p и K — коэффициент массопередачи по газовой фазе, отнесенный к разности парциальных давлений пара ($\text{кг}/\text{м}^2 \text{ сек})/(H/\text{м}^2)$, и коэффициент проницаемости ($\text{кг}/\text{м}^2 \text{ сек}) \cdot \text{м}/(H/\text{м}^2)$ соответственно.

Указанные коэффициенты определяются выражениями

$$K_p = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{p_1}} + \frac{d}{A_p \rho_0 \bar{k}} + \frac{1}{\beta_{p_2}}} \quad (10)$$

$$K = \frac{d}{\frac{1}{\beta_{p_1}} + \frac{d}{A_p \bar{k} \rho_0} + \frac{1}{\beta_{p_2}}} \quad (11)$$

В выражениях (10) и (11) \bar{k} — средненеинтегральное значение коэффициента массопроводности в интервале концентраций $C_1 - C_2$.

Из выражения (11) видно, что коэффициент проницаемости в общем случае зависит как от массопроводящих свойств мембранны, так и от режима процесса. В частности, когда внешние диффузионные сопротивления пренебрежимо малы по сравнению с таковыми самой мембранны, имеем $K = A_p \bar{k} \rho_0$. В этом случае коэффициент K также зависит от режима процесса, поскольку величина K определяется значениями p_1 и p_2 ; кроме того, изотермы сорбции-десорбции паров в полимерах в общем случае нелинейны, и, следовательно, уравнение (4) имеет приближенный характер.

В отличие от коэффициента K коэффициент массопроводности при подчинении системы полимер — распределяемое вещество уравнению массопроводности (1) является массопереносным свойством системы, зависящим от температуры и концентрации пара (газа) в материале и не зависящим от режима процесса.

Рассмотрим методику расчета кинетики влагопоглощения гигроскопичного материала, упакованного в полимерную тару, на основе использования зависимости $k=f(C)$.

Как следует из приведенного выше, в общем случае изотерма сорбции полимерного материала нелинейна, а коэффициент массопроводности является функцией концентрации. По мере натекания пара внутрь замкнутого пленкой объема, содержащего гигроскопичный материал, влагосодержание как самого материала, так и сопутствующей газовой среды будет повышаться. В силу этого будет изменяться численное значение коэффициента \bar{k} , входящего в уравнение (5).

Вследствие большой величины диффузионного сопротивления пленок, применяемых для упаковки гигроскопичных материалов, можно пренебречь диффузионными сопротивлениями внешних фаз и считать $p_1=p_{r,1}$; $p_2=p_{r,2}$. Кроме того, по указанной причине процесс протекает медленно и на отдельных этапах его можно рассматривать как квазистационарный.

Кинетику влагопоглощения материала можно рассчитать зональным методом, позволяющим производить учет изменения физических параметров в ходе процесса в следующей последовательности:

- 1) весь диапазон гигроскопической влажности затаренного материала разбивают на ряд концентрационных зон $C_{n,i}^M - C_{k,i}^M$;
- 2) для первой концентрационной зоны ($i=1$) по изотерме сорбции материала определяют значения $\Phi_{n,1}$ и $\Phi_{k,1}$, соответствующие значениям $C_{n,1}^M$ и $C_{k,1}^M$; в случае затаривания абсолютно сухого материала $C_{n,1}^M = \Phi_{n,1} = 0$;
- 3) зная $\Phi_{n,1}$ и $\Phi_{k,1}$, по изотерме десорбции упаковочной пленки находят соответствующие равновесные влагосодержания $C_{n,1} = C_{k,1}$ и вычисляют их среднеарифметические значения $C_{n,k} = (C_{n,1} + C_{k,1})/2$;

- 4) по средней относительной влажности наружного воздуха φ_0 , характерной для условий хранения материала, определяют по изотерме сорбции значение C_i ;
- 5) находят значение \bar{k} в интервале концентраций $C_1 - C_{2,i=1}$;
- 6) по уравнению (5) рассчитывают среднюю плотность потока пара через пленку в первой концентрационной зоне $i_{i=1}$;
- 7) определяют время увлажнения материала до величины влажности $c_{K,i}^m$.

$$\tau_{i=1} = \frac{G(C_{K,i}^m - C_{K,i=1}^m)}{i_{i=1} F}$$

где G — масса абсолютно сухого материала, кг; F — поверхность пленки, m^2 ;

- 8) переходят ко второй концентрационной зоне $C_{n,2}^m - C_{K,2}^m$ и т. д.

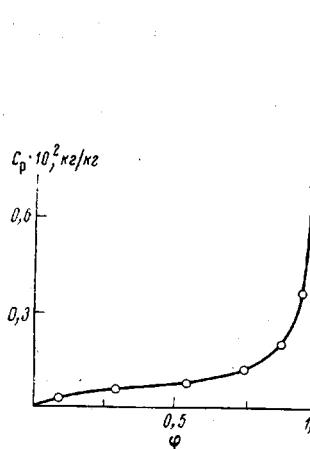


Рис. 3

Рис. 3. Изотерма сорбции водяного пара силикагелем КСК при 30°

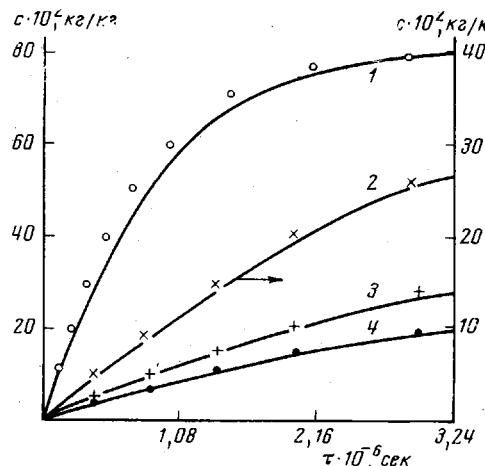


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика влагопоглощения водяного пара силикагелем, помещенным в пакеты из полимерных пленок ПК-4 (1), ПА-120 (2), ПВХ (3) и ПА-12Р (4); сплошные линии — экспериментальные данные, точки — расчетные

Изложенным методом была рассчитана кинетика влагопоглощения гранулированного силикагеля марки КСК, упакованного в пленку из П-120, П-12Р, ПК-4 и ПВХ при $T_c=30^\circ$ и $\varphi_c=97,2\%$. На рис. 3 приведена изотерма сорбции водяного пара этим материалом при 30° , снятая для конкретной партии материала. Расчет проводили при разбивке всего диапазона влагосодержаний C^m на 5—10 концентрационных зон. Для расчета величин C_1 , $C_{2,i}$ и \bar{k} использовали данные по равновесию и массопроводности соответственно, приведенные на рис. 1 и 2.

На рис. 4 показаны расчетные и экспериментальные кривые кинетики влагопоглощения силикагеля $C^m=f(\tau)$. Опытные кривые получены путем выдержки герметично упакованных в соответствующие пленки насыпок силикагеля в климатической камере при указанных выше параметрах среды и периодического взвешивания для определения величины влагопоглощения. Как следует из сопоставления опытных и расчетных зависимостей, зональный метод обеспечивает вполне достаточную для технических целей точность расчетов; максимальная ошибка во времени не превышает 10%.

Наличие графиков, аналогичных приведенным, позволяет устанавливать приемлемые сроки хранения гигроскопичных продуктов, упакованных в пленочную тару.

Тамбовский институт
химического машиностроения
Московский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
17 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Лыков, Теория сушки, «Энергия», 1968.
2. А. Н. Плановский, П. И. Николаев, Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии, «Химия», 1972.
3. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, изд. 8-е, «Химия», 1971.
4. И. М. Аношин, Теоретические основы массообменных процессов пищевых производств, «Пищевая пром-сть», 1970.
5. Д. П. Тимофеев, Кинетика адсорбции, Изд-во АН СССР, 1962.
6. С. П. Рудобашта, А. Н. Плановский, Теорет. основы химич. технологии, 10, 197, 1976.
7. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
8. G. King, Trans. Faraday Soc., 41, 000, 1945.
9. P. E. Rouse, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1068, 1947.
10. E. Meier, Dissertation, Aachen, Technische Hochschule, 1968.
11. О. Ф. Беляев, В. С. Воеводский, Л. М. Безрукавникова, В. А. Майзелис, Высокомолек. соед., А18, 1345, 1976.
12. Э. Н. Очнев, С. П. Рудобашта, А. Н. Плановский, В. М. Дмитриев, Теорет. основы химич. технологии, 9, 491, 1975.

STUDY OF THE PERMEABILITY TO WATER VAPOR OF POLYMERIC MEMBRANES

Rudobashta S. P., Dmitriev V. M., Planovskii A. N.

S u m m a r y

The diffusion equilibrium and mass transport of water vapor in polymer films from polyamides 6 and 12 and from PVC have been studied. The isothermal concentration dependences of the mass transport coefficients of diffusion have been obtained by different methods, the results showing good agreement. Expressions have been deduced for the coefficients of permeability and mass transport for the gas phase in terms of the partial kinetic parameters for steady-state conditions. A zone technique is described for calculation of the kinetics of moisture absorption by hygroscopic material packed in polymer films, which is based on the mass-transport data.
