

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+8) : 543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ МЕТОДОМ  
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Капанин В. В., Сиротин Я. Д., Рейтлингер С. А., Прилипов В. В.

В работе описана методика определения коэффициентов растворимости газов в полимерных пленках. Показано, что предложенная методика позволяет определять растворимость газов в полимерах с помощью газового хроматографа. В качестве примера приведены результаты определения коэффициентов растворимости He, O<sub>2</sub>, Ar и N<sub>2</sub> в пленках ПЭ низкой плотности. Полученные результаты удовлетворительно коррелируют с литературными данными.

Растворимость газов в полимерах является одной из важнейших характеристик, влияющих на перенос газов. Обычно ее определяют на сорбционных установках путем измерения равновесной сорбции газа [1, 2] или его десорбции [3—5]. Известно несколько способов определения коэффициентов растворимости, которые могут быть осуществлены прямыми или косвенными путями. Прямые способы требуют много времени для подготовки аппаратуры и проведения измерений.

Для измерения количества поглощенного или выделенного газа при определении растворимости применяются манометрические, волюметрические и масс-спектрометрические [6] методы.

В случае диффузионной проницаемости можно рассчитать коэффициент растворимости косвенным путем из соотношения [7]

$$P = D\sigma, \quad (1)$$

где  $P$  — коэффициент проницаемости,  $\text{см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}$ ;  $D$  — коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{сек}$ ;  $\sigma$  — коэффициент растворимости,  $\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{атм}$ .

Поглощение паров определяют на весах Мак-Бена по привесу образца полимера [8].

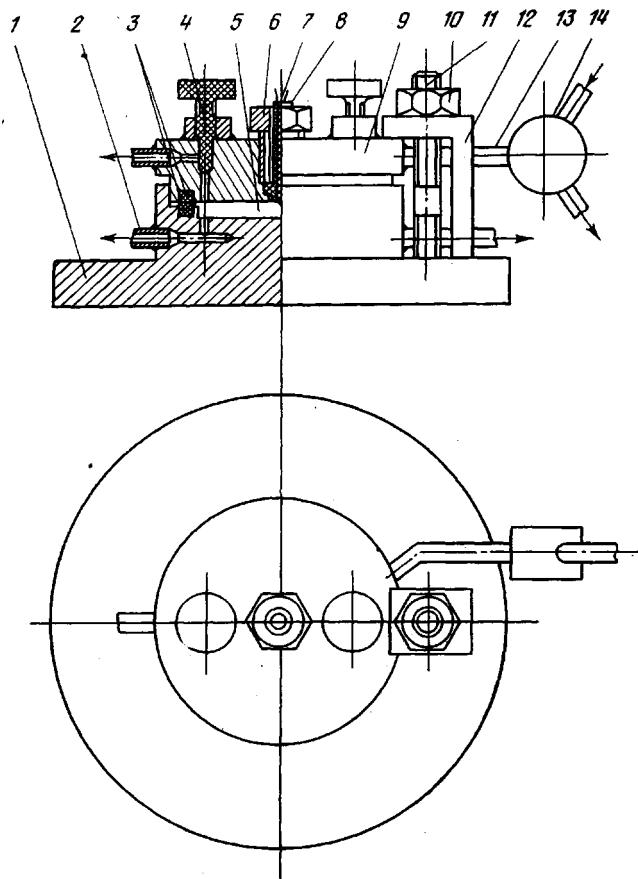
Цель данного исследования — разработка методики определения коэффициента растворимости газов в полимерных пленках с помощью газового хроматографа.

Установка для определения растворимости газов представляет собой сочетание хроматографа ЛХМ-72 и ячейки (рис. 1). Ячейка имеет основание 1 и камеру 5, соединенную стальными трубками 2 с газовой системой хроматографа через кран-дозатор. На крышке 9 расположены два игольчатых крана 4 и трубы 13, одна из которых соединена с баллоном исследуемого газа через трехходовой кран 14. Герметичность ячейки достигается прокладками 3 из фторопласта-4. Температуру полимера в ячейке измеряют термопарой 8, соприкасающейся с поверхностью полимерной пленки. Герметичность ввода термопары 8 в ячейку обеспечивается втулкой из фторопласта 7, затягиваемой гайкой 6.

Для определения коэффициента растворимости применяли образцы полистилевой пленки толщиной 40 и 60 мкм. Из 20—50 образцов диаметром 36 мм формировали пакет общей толщиной 0,12—0,15 см с объемом полимера 0,9—1,3 см<sup>3</sup>, который помещали в ячейку (объем 2,385 см<sup>3</sup>). Герметичность проверяли, пропуская газ-носитель через ячейку, заполненную пленкой. Отсутствие посторонних пиков на хроматографе подтверждало герметичность ячейки. Затем через ячейку до полного вымывания газа-носителя из полимерного образца пропускали исследуемый газ. Пrolожительность насыщения полимерной пленки исследуемым газом ориентировано рассчитывали по соотношению

$$\tau = 4 \frac{l^2}{6D}, \quad (2)$$

где  $\tau$  — время насыщения, сек.;  $l$  — толщина образцов полимерной пленки, см;  $D$  — примерный коэффициент диффузии газа в полимере.



**Ячейка для определения растворимости газов в полимерных пленках:**

1 — основание, 2 — трубы, 3 — прокладки, 4 — игольчатый кран, 5 — камера, 6 — уплотнительная гайка, 7 — втулка, 8 — термопара, 9 — крышка, 10 — гайка, 11 — шпилька, 12 — прижимная скоба, 13 — трубы, 14 — трехходовой кран

После насыщения образцов полимерной пленки исследуемым газом закрывали краны 4, 14 и проводили отбор проб исследуемого газа из ячейки до отсутствия следов его на хроматограмме. Количество исследуемого газа в измерительной камере (свободный объем+объем газа, растворенного в полимере) определяли по формуле

$$Q_1 = k \sum_{n=1}^n S_n, \quad (3)$$

где  $Q_1$  — количество газа в камере,  $\text{см}^3$ ;  $k$  — коэффициент калибровки хроматографа,  $\text{см}^3/\text{мм}^2$ ;  $S$  — площадь пика на хроматограмме,  $\text{мм}^2$ ;  $n$  — число пиков на хроматограмме до полного вымывания.

Для расчета растворимости определяли свободный объем в измерительной камере  $v_c$

$$v_c = v_k - v_n, \quad (4)$$

где  $v_k$  и  $v_n$  — объемы измерительной камеры и образцов полимерной пленки,  $\text{см}^3$ .  $v_n = G/\gamma$  ( $G$  — масса полимера,  $\gamma$  — плотность полимера). Затем рассчитывали объем газа  $Q_2$ , растворенного в полимерном образце

$$Q_2 = Q_1 - v_c \quad (5)$$

Зная количество растворенного газа в полимере и объем полимера, вычисляли коэффициент растворимости

$$\sigma = \frac{Q_2}{v_{\text{пп}} p}, \quad (6)$$

где  $p$  — давление исследуемого газа, атм.

Для примера представлены результаты определения коэффициентов растворимости газов в ПЭ ( $M=28\,000$ ,  $d=0,92$ ) при  $20^\circ$  и 1 атм.

Газ	He	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
$\sigma \cdot 10^2$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> (экспериментальные данные)	0,06	0,58	0,48	0,25
$\sigma \cdot 10^2$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> ([9])	0,07	0,59	0,45	0,24

Полученные результаты удовлетворительно коррелируют с литературными данными [9].

Поступила в редакцию  
27 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. I. Amerongen, J. Appl. Phys., 17, 972, 1946.
2. W. Beckman, M. N. Seider, Kolloid-Z und Z für Polymere, 220, 97, 1967.
3. A. S. Michaels, R. B. Parker, J. Phys. Chem., 62, 1604, 1958.
4. J. L. Williams, A. Peterline, Makromolek. Chem., 120, 215, 1968.
5. W. Vieth, K. I. Sladek, J. Colloid Sci., 20, 1014, 1965.
6. Д. А. Иващенко, В. А. Кротов, О. Г. Талакин, Е. В. Фукс, Высокомолек. соед., A14, 2109, 1972.
7. С. А. Рейтлингер, Газопроницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 269.
8. Д. В. Мак-Бэн, Сорбция газов и паров твердыми телами, ОНТИ, 1934, стр. 396.
9. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.

---

#### DETERMINATION OF THE SOLUBILITY OF GASES IN POLYMERIC FILMS BY THE METHOD OF GAS CHROMATOGRAPHY

*Karanin V. V., Strotin Ya. D., Reitlinger S. A., Prilipov V. V.*

#### Summary

This work presents a description of the technique for the determination of the coefficients of the solubility of gases in polymeric films by the method of gas chromatography. As an example, the results are presented of the determination of the solubility coefficients of He, O<sub>2</sub>, Ar and N<sub>2</sub> in the low density PE films. The results obtained are well correlated with the data of literature.

---