ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXI *1979* *№ 7*

УДК 541.64:546(17+26)

ДИФФУЗИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

Купряжкин А. Я., Попов Е. В.

Использование фторопласта в качестве материала вакуумных уплотнений и техники высоких давлений невозможно без изучения микропроцессов, характеризующих его взаимодействие с газовой средой [1].

В данной работе проведено изучение процессов переноса N_2 и CO_2 в политетрафторэтилене (фторопласт-4) на экспериментальной установке, аналогичной описанной в работе [2].

В качестве образца использовали мембрану (толщина $h=8{,}5\cdot10^{-2}$ *см*) из политетрафторэтилена со степенью кристалличности ~48%. Основные характеристики образца и экспериментальной установки даны в работе [3].

Исследование диффузии газов в образце проводили методом проницаемости [4]. С одной стороны предварительно обезгаженной полимерной мембраны поддерживали определенное давление, а с другой – с помощью емкостного дифференциального манометра [5] определяли изменение давления газа во времени.

В предварительных опытах по измерению коэффициентов переноса при различных давлениях отклонений от закона Генри обнаружено не было. Поэтому значения коэффициентов диффузии и растворимости определяли из решения диффузионной задачи проницаемости с граничными условиями первого рода.

Температурная зависимость коэффициента диффузии D и коэффициента растворимости S углекислого газа и азота в политетрафторэтилене

Углекислый газ			Азот		
T, °К	$D\cdot10^6$, *см²/сек*	$S\cdot10^2$, *см³/см³·атм*	T, °К	$D\cdot10^6$, *см²/сек*	$S\cdot10^2$, *см³/см³·атм*
346,8	0,64±0,01	31,2±1,5	323,2	0,26±0,01	8,2±0,4
357,3	0,83±0,01	26,0±1,1	344,2	0,72±0,01	8,2±0,4
368,2	1,13±0,01	22,3±1,1	364,2	1,15±0,01	7,1±0,4
383,2	1,50±0,01	10,0±0,4	383,7	1,89±0,04	5,6±0,4

Результаты обработки кривых проницаемости приведены в таблице.

Температурные зависимости коэффициентов переноса в исследованном температурном интервале описываются экспоненциальным законом.

Для азота получено

$$D_{N_2}=(0{,}74^{+1.76}_{-0{,}52})\cdot10^{-1}\exp\left[-\frac{4{,}05\pm0{,}85}{RT}\right] \quad (1)$$

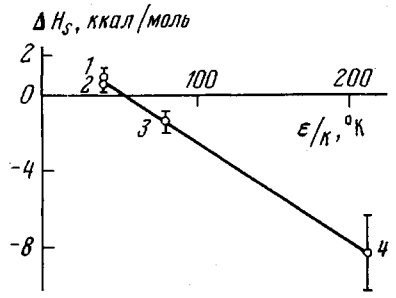
$$S_{N_2}=(0{,}97^{+0.93}_{-0{,}48})\cdot10^{-2}\exp\left[\frac{1{,}42\pm0{,}47}{RT}\right]. \quad (2)$$

Для углекислого газа

$$D_{CO_2}=(0{,}67^{+0{,}50}_{-0{,}29})\cdot10^{-2}\exp\left[-\frac{3{,}42\pm0{,}40}{RT}\right] \quad (3)$$

$$S_{CO_2}=(0{,}20^{+0{,}31}_{-0{,}19})\exp\left[\frac{8{,}4\pm2{,}1}{RT}\right] \quad (4)$$

Значения энтальпий активации диффузии и растворимости в выражениях (1)—(4) приведены в *ккал/моль*, значения коэффициентов диффузии и растворимости — в $см^2/с$ и $см^3/см^3 \cdot атм$ соответственно. Из соотношений (2), (4) видно, что энтальпия сорбции для исследованных газов является отрицательной, т. е. с ростом температуры растворимость уменьшается. Для возможного объяснения этого результата рассмотрим график зависимости энтальпии сорбции ΔH_s от параметра ε/k потенциала 6—12 Леннард — Джонса [6] (рисунок), отчасти характеризующего степень взаимодействия молекулы газа с твердым телом. На графике для сравнения приведены данные по растворимости водорода и дейтерия в политетрафторэтилене [3].



Зависимость энтальпии сорбции ΔH_s водорода (*1*), дейтерия (*2*), азота (*3*) и углекислого газа (*4*) от параметра ε/k

В связи с отсутствием концентрационной зависимости растворимости газов при данных давлениях (отклонений от закона Генри обнаружено не было) можно предположить, что основной вклад в энтальпию сорбции вносит слагаемое, описывающее растворение газа в полимере, т. е. энтальпия растворения.

Смену знака энтальпии растворения газов с возрастанием параметра ε/k, по-видимому, можно объяснить внутренней структурой политетрафторэтилена (наличием кристаллических и аморфных участков).

Молекулы водорода и дейтерия, обладая малыми размерами и большой подвижностью, растворяются в основном в кристаллической части, которая характеризуется большой плотностью и, следовательно, положительной энтальпией растворения. С увеличением размеров молекул и параметра ε/k (азот и углекислый газ) вероятность растворения в кристаллической части уменьшается. Молекулы более тяжелых газов растворяются в аморфной части, которая характеризуется меньшей плотностью структуры и может обладать значительными полостями, обусловливающими отрицательное значение энтальпии растворения.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Рейтлингер*, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
2. *А. Я. Купряжкин, П. В. Волобуев, П. Е. Суетин*, Ж. техн. физики, *44*, 1774, 1974.
3. *А. Я. Купряжкин, И. А. Королев, П. В. Волобуев, П. Е. Суетин*, Ж. техн. физики, *47*, 2429, 1975.
4. *H. A. Daynes*, Proc. Roy. Soc., *97*, 273, 1920.
5. *С. Ф. Борисов, Б. А. Калинин, Б. Т. Породнов, П. Е. Суетин*, Приборы и техника эксперимента, *4*, 209, 1972.
6. *Д. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд*, Молекулярная теория газов и жидкостей, Изд-во иностр. лит., 1961.