

**НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА
ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ**

Злобин В. Б., Чалых А. Е., Андрианова Г. П.

Описан новый метод определения кинетики паропроницаемости и диффузии паров воды через пористые и монолитные полимерные материалы и мембранны. Приведены методики измерения и расчета констант переноса паров через образец. Показано, что использование предлагаемого метода повышает точность и информативность эксперимента, позволяет определять в одном опыте основные параметры процесса – коэффициенты паропроницаемости, сорбции и диффузии паров воды.

Существующие традиционные методы определения паропроницаемости [1–3] полимерных пористых материалов позволяют определять лишь поток паров, отнесенный к единице поверхности образца. Измерения проводят в изотермических условиях при постоянном перепаде между источником паров и их поглотителем, в качестве которых используются вода и водные растворы серной кислоты. Очевидно, что данная методика может быть использована для качественного сопоставления проницаемости различных материалов. Однако она малоэффективна при изучении закономерностей массопереноса, выяснении механизма проницаемости, установлении роли вкладов в пароперенос пористой структуры и полимерной матрицы. Это связано с тем, что стандартная методика не позволяет зафиксировать

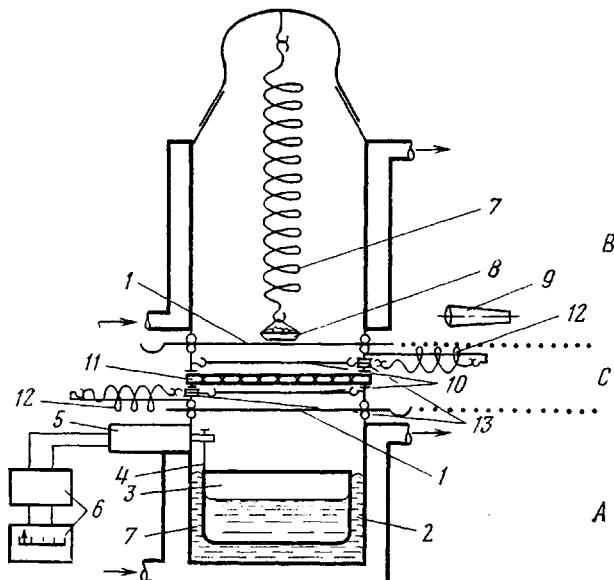


Рис. 1. Схема установки для определения кинетики паропроницаемости: 1 – затворы, 2 – силиконовая жидкость, 3 – чашка с источником паров, 4 – шток, 5 – механотрон, 6 – усилитель и потенциометр, 7,12 – кварцевые спирали, 8 – чашка с поглотителем, 9 – катетометр, 10 – капровые моноволокна (датчики влажности), 11 – образец, 13 – гидрозатворы. Стрелки показывают направление подачи терmostатирующей жидкости

начало массопереноса, не регистрирует истинного перепада влажности по обе стороны мембранны, а следовательно, не позволяет экспериментально измерить коэффициенты паропроницаемости P , диффузии D и растворимости S паров воды в материале. Предложенный в работах [4, 5] расчетный путь определения P и перепадов влажности $\Delta\phi$ некорректен, поскольку произвольно выбирается расстояние, на котором устанавливается влажность, создаваемая поглотителем. Стандартная методика малоэффективна и для определения кинетики проницаемости на нестационарном участке процесса, поскольку измерения проводятся периодически, что вызывает при извлечении из эксикатора ячейки-стаканчика перераспределение градиента влажности по объему образца. С этой целью могут быть использованы способы непрерывной регистрации количества продиффундированного вещества [2, 3, 6], однако и в них не предусмотрено определение $\Delta\phi$.

В настоящей работе предлагается установка, лишенная указанных недостатков и позволяющая определить в одном опыте все параметры проницаемости.

Схема предлагаемой установки приведена на рис. 1. Она состоит из трех блоков, отделенных друг от друга плоскими герметичными затворами шторного типа 1.

Первый блок *A* представляет собой устройство, в котором расположены плавающий в жидкости 2 источник паров — стеклянный стакан 3, заполненный либо водой, либо водными растворами солей. Стакан подвешен посредством штока 4 на чувствительный штырь механотрона 5, с помощью которого и электронной системы регистрации 6 непрерывно определяется с погрешностью ± 2 мг (при поверхности испарения стаканчика 20 см^2) кинетика испарения паров воды.

Второй блок *B* — сорбционная ячейка, в которой на кварцевой спирале 7 находятся чашечка с поглотителем паров воды 8. В качестве поглотителя влаги используются различные соли (табл. 1). Количество поглощенной влаги определяется по удлинению калиброванной кварцевой спирале, которое фиксируется с помощью катетометра 9; погрешность измерения при навеске поглотителя 0,6 г менее 1%.

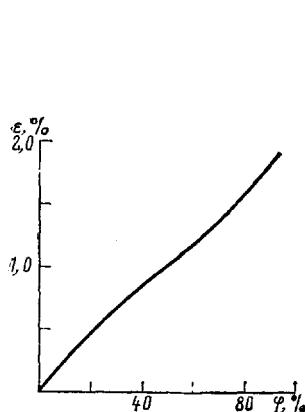


Рис. 2

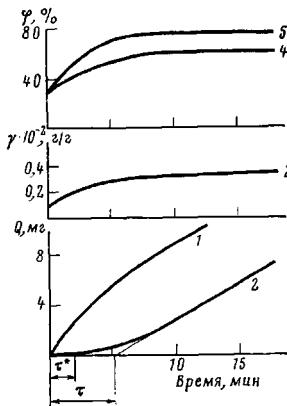


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительной деформации волокна ε от влажности окружающей среды φ при 293 К

Рис. 3. Зависимость от времени процесса количества испарившейся из источника (1) и сорбированной поглотителем влаги (2), влагосодержания мембранны (3), локальной влажности над (4) и под поверхностью образца (5) для образца ПЭУ при 293 К и $\Delta\varphi' = 70\%$

Поглотитель располагается на расстоянии 20–25 мм над поверхностью полимерной мембранны. Между блоками *A* и *B* расположен узел крепления мембранны *C*, над и под которой расположены датчики влажности *D*. Мембрана *E* и датчики изолируются от источника и поглотителя затворами *I*. В качестве датчиков влажности использованы капроновые моноволокна диаметром 10–12 мкм. Калибровочная зависимость, связывающая влажность окружающей среды φ и относительную деформацию волокон ε , приведена на рис. 2. Волокна натянуты с помощью кварцевых спиралей *12* с напряжением 2% от разрывного, усилие от кварцевых спиралей на волокна передается через шток, проходящий в жидкостном затворе *13*.

Таблица 1

Значения равновесной влажности некоторых солей при 293 К

Соль	Влажность, %	Соль	Влажность, %
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	15	NaClO_3	75
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32	KBr	84
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	90

Продольная деформация волокон, так же как изменение массы поглотителя, фиксируется катетометрами с точностью до 10 мкм; погрешность измерения равна 1%. Данная конструкция датчиков позволяет определять локальные значения влажности с точностью 5%.

Все блоки имеют независимое терmostатирование. Это открывает возможности измерений как в изотермических, так и в неизотермических условиях.

Методика измерений сводится к следующему. Предварительно образцы полимерных материалов выдерживаются до постоянного веса в эксикаторе при влажности, соответствующей гигроскопической точке используемого в эксперименте поглотителя. Перед началом эксперимента проводят следующие операции: 1) фиксируют исходное положение волосатых датчиков влажности, которой соответствует влажность окружающей среды; 2) извлекают из эксикатора и помещают между фланцами блока *C* испытуемый образец (оба затвора закрыты); 3) в сорбционной

ячейке на кварцевой, предварительно калиброванной спирали устанавливают на веску поглотителя и отмечают исходное положение сорбционного датчика; 4) включают термостатирование блоков, электронную аппаратуру и после часового прогревания выставляют нулевое положение механотрона. Установка считается готовой к началу измерений, когда все датчики (5, 8, 10) прекратят изменения своих показаний. Стабильность в показаниях датчиков по времени должна вдвое превышать период их нестабильности. В противном случае наблюдается нарушение герметизации соединения блоков. Предполагается, что стакан уже заполнен источником паров.

Запуск процесса осуществляется открытием двух затворов. Этот момент считается началом диффузии. Регистрация показаний датчиков проводится через 30 с на нестационарном участке и через 10–15 мин – на стационарном. Измерения заканчиваются после выхода процесса на стационарный режим, что имеет место в

Таблица 2
Значения коэффициентов проницаемости для некоторых образцов при 293 К

Образец	Перепад влажности, %		$\frac{\Delta\phi' - \Delta\phi}{\Delta\phi'} \cdot 100\%$	Коэффициент паропроницаемости, $\text{мг} \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па})$		$D_{\text{зф}}, \text{см}^2/\text{с}$
	заданный $\Delta\phi'$	измеренный $\Delta\phi$		ГОСТ [1]	предлагаемый способ	
ПЭ	70	69	1,4	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
ПЭУ	70	16	77,2	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$6,77 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
ПА	70	15	78,5	$8,70 \cdot 10^{-5}$	$4,06 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$

случае равного приращения (убыли) датчиков сорбции (испарения) в единицу времени и неизменности в показаниях датчиков влажности. Завершают процесс закрытием затворов. Время от времени для уточнения и проверки показаний датчиков 5 и 8 испытуемую мембрану взвешивают до и после эксперимента. Приращение веса образцов должно соответствовать разности показаний обоих датчиков. Данная конструкция установки позволяет проводить измерения величины потока, перепада влажности и сорбционной емкости образца непрерывно, не искажая процесс.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие образцы: полизетилен низкой плотности (ПЭНП, $M \approx 220\,000$, $M_w/M_n = 5,2$), полизэфиретан (ПЭУ) на основе сложного полизэфира, получаемого синтезом адициновой кислоты, смеси гликолей (этиленгликоля и бутандиола), а также 4,4-дифенилметандиизоцианата ($M \approx 80\,000$) и полiamида ПА-548 – статистического сополимера на основе капролактама и солей АГ и СГ ($M \approx 17\,000$). Исследовали как монолитные (ПЭ), так и пористые образцы (ПЭУ и ПА). Пористая структура формировалась методом фазового разделения растворов полимеров при следующих условиях. Для образца ПЭУ – это структурообразование из 70%-ного раствора ПЭУ в ДМФ в среде насыщенных водяных паров. Для образца ПА – структурообразование из 20%-ного раствора ПА в 80%-ном водном этаноле с предварительной выдержкой (5 мин) раствора на воздухе и коагуляцией его в водяной ванне; формирование структуры обоих типов образцов проводили при комнатной температуре.

Определение кинетики проницаемости. В качестве примера, на рис. 3 приведены кинетические кривые изменения веса источника и поглотителя паров на нестационарном и стационарном участках процесса для образца ПЭУ.

Показания датчиков испарения и поглощения отличаются между собой как на нестационарном, так и на стационарном участке. Если для источника паров испарение влаги начинается сразу после открытия затворов, то для поглотителя на кинетической кривой наблюдается индукционный период t , связанный с поглощением диффузанта полимерной мембранны. Оба датчика практически одновременно выходят на стационарный участок проницаемости. По углу наклона этих кривых рассчитывается величина потока на входе $I_{\text{вх}}$ (рис. 3, кривая 1) и на выходе $I_{\text{вых}}$ из мембранны (рис. 3, кривая 2)

$$I_{\text{вх}} = Q_{\text{вх}}x/Ft$$

$$I_{\text{вых}} = Q_{\text{вых}}x/Ft,$$

где $Q_{\text{вх}}$ – количество паров воды, испаряющееся из источника, $Q_{\text{вых}}$ – количество паров, сорбируемое поглотителем (в мг), за время t (в ч) через образец толщиной x (в см) и площадью F (в см^2).

Определение сорбционной емкости образца в процессе проницаемости. Из рис. 3 (кривая 3) видно, что при $t < t_0$, $I_{\text{вх}} \geq I_{\text{вых}}$, т. е. количество влаги, сорбированное образцом в процессе проницаемости, определяется разностью $I_{\text{вх}} - I_{\text{вых}}$. По разности показаний обоих датчиков оценивается кинетическая кривая поглощения паров воды полимерной мембранны (рис. 3, кривая 3).

Время установления сорбционного равновесия совпадает с длительностью нестационарного участка проницаемости.

Перепад по обе стороны мембранны. Кривые 4 и 5 рис. 3 иллюстрируют кинетику установления локальной влажности по ту и другую сторону мембранны, вблизи от

ее поверхностей (на расстоянии ~ 100 мкм). Можно видеть, что нестационарный участок установления перепадов влажности по своей протяженности совпадает с периодом нестационарного участка на кинетических кривых проницаемости и сорбции. Таким образом, после установления сорбционного равновесия в условиях перепада влажности между образцом и окружающей его средой устанавливается стационарный перенос, характеризующийся равенством между скоростью испарения и поглощения паров воды при постоянном перепаде влажности по обе стороны мембранны. Величина этого перепада значительно отличается от разности давлений паров над поверхностью источника и поглотителя (табл. 2).

Получаемые с помощью предлагаемой установки кинетические кривые могут быть использованы для следующих целей: 1) для расчета коэффициентов паропроницаемости

$$P = I / \Delta \varphi,$$

где $\Delta \varphi$ — перепад влажности по обе стороны мембранны, измеренный непосредственно у ее поверхности, Па; 2) для определения коэффициентов массообмена между полимерной матрицей и поровым объемом внутри мембранны (рис. 3, кривая 3); 3) для оценки эффективных коэффициентов диффузии по времени запаздывания τ (индукционному периоду) или по времени проскока τ^* (рис. 3, кривая 2)

$$D_{\text{вн}} = x^2 / 6\tau, \quad D_{\text{вн}} = x^2 / \tau^*$$

Времени запаздывания соответствует отрезок времени, отсекаемый продолжением стационарного участка кинетической кривой на ось экспозиции, а времени проскока — время появления диффузанта на кинетической кривой поглотителя. Заметим, что время проскока зависит от чувствительности метода индикации вещества.

В табл. 2 представлены значения констант проницаемости, полученные на данной установке для образцов ПЭ, ПЭУ и ПА. Сравнивая данные таблицы, следует отметить, что для монолитных образцов, в широком диапазоне независимо от гидрофильности полимера, влажность под и над мембранны практически совпадает с влажностью источником и поглотителем, тогда как для пористых это отличие может достигать 70% и более.

Коэффициенты паропроницаемости, определенные традиционным и предлагаемым способом, для пористых образцов (ПЭУ и ПА) отличаются друг от друга, а для монолитных (ПЭ) совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 22900-78.
2. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 272.
3. Lomax M. J. Polymer testing, 1980, v. 1, № 2, p. 105.
4. Старов В. П., Чураев Н. В. Инженерно-физический ж., 1975, т. 29, № 6, с. 1013.
5. Рудобашта С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980, с. 248.
6. Мигляченко А. Ф., Орлов И. В., Онищенко В. Ф. Изв. вузов. Технол. легк. пром-ти, 1974, № 6, с. 27.

Институт физической химии АН СССР
Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
28.IV.1983

NEW METHOD OF STUDY OF THE PROCESS OF TRANSFER THROUGH POLYMER MEMBRANES

Zlobin V. B., Chalykh A. Ye., Andrianova G. P.

Summary

The new method of determination of kinetics of vapor-permeability and diffusion of water vapors through porous and monolith polymer materials and membranes is described. The techniques of measurement and calculation of constants of vapors transfer through a sample are presented. Using of proposed method is shown to increase accuracy and amount of information of an experiment and permits to determine in one experiment the main parameters of transfer — coefficients of vapor-permeability, sorption and diffusion of water vapors.