

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

APARATURA PRO STANOVENÍ SORPCE PAR V POLYMERECH

ONDŘEJ VOPIČKA^a, VLADIMÍR HYNEK^a,
KAREL FRIESS^a, MILAN ŠÍPEK^a a PETR
SYSEL^b

^a Ústav fyzikální chemie, ^b Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
ondrej.vopicka@vscht.cz

Došlo 18.1.08, přijato 10.4.08.

Klíčová slova: sorpční aparatura, koeficient sorpce, difuzní koeficient, sorpce par

Úvod

Transport plynu nebo par polymerními membránami je charakterizován tzv. transportními parametry, ke kterým vedle difuzního koeficientu D a koeficientu propustnosti P patří také koeficient rozpustnosti, resp. sorpční koeficient S . Uvedené parametry lze vyhodnotit např. z experimentálně stanovených sorpčních údajů.

Při sorpčním měření se hmotnost sorbatu (par nebo plynu) spolu s hmotností sorbentu (polymeru) stanoví měřením výchylky sorpčních vah (spirálových nebo vahadlo- vých) z nulové polohy a vypočtením síly, způsobující tuto výchylku, ze známé citlivosti vah. Citlivost vah je dána výchylkou z nulové polohy (v úhlových nebo délkových jednotkách) vztáženou na jednotku přivažku, který tuto výchylku způsobil.

V článku popsaná aparatura pro stanovení sorpce par v polymerech je založena na gravimetrickém principu měření sorpce^{1,2} s použitím McBainových spirálních vážek. K indikaci výchylky spirálních vážek je použit kamerový systém³, který umožňuje automatickou registraci sorbovaného množství par v závislosti na čase při daném tlaku a teplotě par.

Kinetika sorpce

Experimentální určení kinetiky sorpce spočívá ve stanovení změn hmotnosti vzorku membrány Δm , způsobených sorpcí par v závislosti na čase. Označíme-li sorbované množství v čase τ na jednotku hmotnosti membrány

$$Q(\tau) = \Delta m / m_0 \quad (1)$$

kde m_0 je hmotnost membrány, lze kinetiku sorpce znázornit vynesáním $Q(\tau)$ proti času τ do grafu. Odtud lze také odečíst hodnotu sorbovaného množství po dosažení sorpční rovnováhy Q_∞ , které odpovídá času $\tau \rightarrow \infty$.

Koeficient sorpce

Sorpční koeficient je možné definovat vztahem:

$$S = Q_\infty / p \quad (2)$$

kde Q_∞ je množství par nebo plynu definované v předchozím odstavci a p je příslušný rovnovážný tlak měřených par. Koeficient sorpce S může mít např. rozměr $[\text{Pa}^{-1}]$, lze jej však vyjádřit i v dalších jednotkách, např. $[\text{mol g}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $[\text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{Pa}^{-1}]$ atd.

Stanovení difuzního koeficientu

Pokud je kinetika sorpce vyjádřena pomocí závislosti poměru $Q(\tau) / Q_\infty$ na čase, lze určit hodnotu integrálního difuzního koeficientu proložení naměřených hodnot rovnicemi⁴, které byly odvozeny pro plochou membránu tloušťky l za počátečních a okrajových podmínek $c(z,0)=0$, $c(-l/2,\tau) = c_1 = c(l/2,\tau)$, pro $-l/2 < z < l/2$ a $\tau \geq 0$.

$$\frac{Q(\tau)}{Q_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{l^2}\right] \quad (3)$$

Další možností je řešit rovnici druhého Fickova zákona pomocí Laplaceovy transformace, čímž získáme⁴ následující vztah:

$$\frac{Q(\tau)}{Q_\infty} = 4 \left(\frac{D\tau}{l^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \pi^{-\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{D\tau}} \right\} \quad (4)$$

kde

$$\text{ierfc } x = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \exp(-x^2) - x \text{erfc } x \quad (5)$$

Řada ve vztahu (4) konverguje rychle pro krátké časy, proto k výpočtu difuzního koeficientu lze použít přibližný vztah⁵:

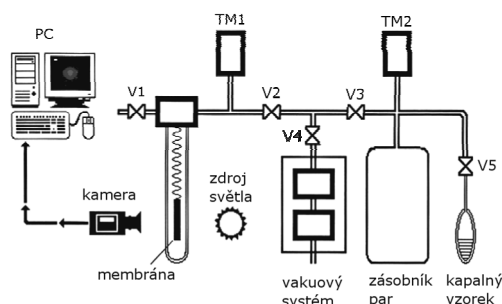
$$\frac{Q(\tau)}{Q_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D\tau}{\pi l^2}} \quad (6)$$

Popis sorpční aparatury

Jádrem aparatury (obr. 1) je velká skleněná zkumavka o průměru 50 mm a výšce asi 420 mm, na jejímž horním víku je zavěšena křemenná spirála McBainových vážek. Křemenná spirála byla zvolena pro dobrou chemickou odolnost a vynikající stabilitu kvazi-elastické konstanty. Citlivost vážek je asi 0,257 mm na 1 mg sorbovaného množství. Přechod mezi sklem a kovem je řešen kvůli chemické odolnosti tak, že do styku s měřenou látkou kromě kovu a skla přichází jen teflon.

Na spodním konci spirály je zavěšena tyčinka se skleněnou kuličkou o průměru asi 3 mm, která slouží jako referenční bod pro kamerové snímání prodloužení spirálky, způsobené změnou zatížení v průběhu sorpčního měření. Pod tímto referenčním bodem je zavěšena měřená membrána nebo mělká miska, do které jsou umísťovány práškové nebo granulované sorbenty.

Celá tato zkumavka je pomocí kovových ventilů V2 a V3 propojena s nerezovým zásobníkem par o objemu asi 5,5 l. Dalším ventilem – V5 – je tento zásobník par propojen se skleněným zásobníkem kapalného sorbátu. Ventil V1 slouží k zavzdušňování aparatury při výměně měřené membrány a ventil V4 odděluje sorpční aparaturu od vakuového systému, který je tvořen rotační a turbomolekulární vývěvou fy Leybold. V systému jsou umístěny dvě kapacitní měřky tlaku typu CTR90 fy Leybold, jedna pro měření tlaku v aparatuře během sorpčního pokusu a druhá v blízkosti nerezového zásobníku par, která umožňuje nastavení požadovaného tlaku před začátkem měření. Celý tento systém, kromě rotační vývěvy, je umístěn v termostátované skříni. Mimo tuto skříň je umístěna kamera Sony XCD-X710 FireWire s objektivem SE2514 a osvětlovací systém, tj. žárovka 40 W, kondenzor a skleněná čočka, které promítají obraz vlákna žárovky na destičku, umístěnou za měřicí zkumavkou. Kamera a tlaková měřka TM1, které jsou spojeny s počítačem a programem, vytvořeným firmou Neovision, umožňují snímání polohy referenčního bodu s vysokou přesností v intervalech, nastavitelných od 0,5 s do 10 min. Téměř



Obr. 1. Schéma sorpční aparatury

současně se snímá i tlak v aparatuře. Oba tyto údaje se spolu s časem zaznamenávají ve formátu CSV, což usnadňuje následné zpracování.

Aparatura umožňuje měření nasorbovaného množství při tlacích od zlomků kPa do atmosférického tlaku při teplotách do 40 °C. Omezení teploty je způsobeno hlavně umístěním tlakových měrek do termostátovaného prostoru.

Pracovní postup

Vzorek sorbentu (obvykle proužek polymerní folie o hmotnosti do 0,5 g) je zavěšen do sorpční aparatury na spodní konec křemenné spirálky pod referenční bod (skleněnou kuličku o průměru 3 mm). Ještě v otevřené sorpční aparatuře je pomocí kamerového systému změřena poloha referenčního bodu. Pak je sorpční aparatura uzavřena zavzdušňovacím ventilem (V1) a evakuována na tlak menší než 1 Pa a pomocí kamerového systému je sledována poloha referenčního bodu. Jakmile se tato hodnota ustálí, předpokládáme, že je měřený vzorek dostatečně vysušen a připraven k měření. Tento postup je nutný zvláště při stanovení sorpce vodních par.

Z rozdílu poloh se stanoví úbytek hmotnosti, způsobený desorbováním vzorku, a odečtením této hodnoty od hmotnosti, získané vážením na analytických vahách, se stanoví počáteční hmotnost vzorku m_0 .

Příprava měření

Do skleněného zásobníku připravíme dostatečné množství (5 až 8 ml, výjimečně i více) dostatečně čisté (p.a.) kapalné látky, jejíž sorpci chceme měřit a zásobník pomocí vakuové rychlospojky (KF16) připojíme k aparatuře.

Při uzavření kohoutu V3 (obr. 1) přepustíme opatrně pootevřením kohoutu V5 do zásobníku z nerezové oceli většinu vzduchu, nasyceného parami měřené látky a kohout V5 uzavřeme.

Otevřením kohoutu V3 a V4 evakuujeme nerezový zásobník. Po ochlazení skleněného zásobníku kapalným dusíkem otevřeme kohout V5 a tím evakuujeme zbytek vzduchu z parního prostoru skleněného zásobníku. Při poklesu tlaku pod 2 Pa uzavřeme kohout V5 a pozvolným ohřátím přivedeme měřenou látku znovu do kapalného stavu. Po uzavření kohoutu V3 přepustíme část par se zbytky vzduchu opět do nerezového zásobníku otevřením kohoutu V5. Po dosažení rovnovážného stavu, který je indikován tlakovou měrkou TM2, umístěnou v blízkosti nerezového zásobníku, přečerpáme páry měřené látky do skleněného zásobníku jeho ochlazením kapalným dusíkem. Většina par zkondenzuje ve skleněném zásobníku. Po úplném ztuhnutí měřené látky odčerpáme zbytky vzduchu otevřením kohoutu V3. Postup odvzdušnění měřené kapaliny, popsáný v tomto odstavci, můžeme opakovat třikrát, abychom měli jistotu, že měřená kapalina je dokonale odplyněna.

Vlastní měření

Před začátkem měření je prostor skříně sorpční aparatury termostátován na požadovanou teplotu, 20 °C až 40 °C. Rovněž vyčerpáme prostor měrné nádoby se spirálními vážkami a se vzorkem, stejně jako nerezový zásobník, na tlak menší než 1 Pa. Při tom jsou otevřeny ventily (obr. 1) V2, V3 a V4. Zapneme osvětlení referenčního bodu a na počítači spustíme program pro měření polohy referenčního bodu pomocí kamerového systému. Jakmile se ustálí teplota a poloha referenčního bodu, můžeme začít s měřením.

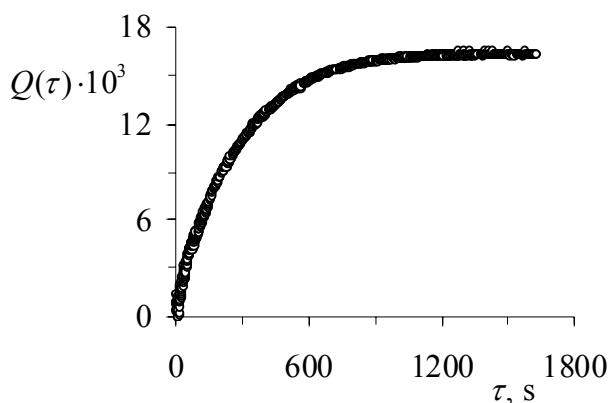
Uzavřeme ventil V4 a V3 a zastavíme rotační vývěvu, aby vibrace nerušily průběh experimentu. Škrticí (dávkovací) ventil pootevřeme tak, abychom zamezili příliš prudkému nárůstu tlaku v měřicí nádobě a tím rozkývání spirálky se vzorkem. Po otevření ventilu V5 napustíme do nerezového zásobníku tlak asi o 16 % vyšší, než je tlak, při kterém chceme měřit. Při expanzi par z nerezového zásobníku do měřicí zkumavky pak dojde ke snížení tlaku na požadovanou hodnotu. Na počítači zastavíme průběh měření základní linie (desorpce), nastavíme krátký interval vzorkování (0,5 s) a spustíme program automatické registrace polohy referenčního bodu. Potom opatrně otvíráme ventil V3 tak, aby pokud možno nedošlo k rozkmitání křemenné spirálky vážek vlivem tlakového rázu, ale zároveň aby byl kohout plně otevřen co nejdříve. Ihned potom nastavíme postupně škrticí (dávkovací) ventil na maximální průtok, aby se zbytečně neprodložoval nárůst tlaku v měřicí nádobě. V průběhu sorpčního měření postupně prodlužujeme interval vzorkování. Na konci experimentu zastavíme program, který vytvoří tabulku závislosti polohy referenčního bodu a tlaku v měřicí nádobě na čase.

Pak kapalným dusíkem ochladíme skleněný zásobník s kapalinou a otevřením ventilu V5 čerpáme páry do tohoto zásobníku z prostoru měřicí nádoby i nerezového zásobníku. Jakmile tlak v měřicí nádobě klesne pod 100 Pa, zapneme rotační vývěvu a otevřeme ventil V4. Tím dojde k odčerpání zbytků par a zbytků vzduchu, který by se netěsnostmi mohl dostat do vakuového systému aparatury. Po poklesu tlaku pod 15 Pa přerušíme chlazení skleněného zásobníku kapalným dusíkem a uzavřeme ventil V5. Pokud při otevření ventilu V5 spustíme program pro sledování polohy referenčního bodu, můžeme zaznamenávat časový průběh desorpce. Po ustálení polohy referenčního bodu v nulové poloze je aparatura připravena k dalšímu měření.

Experimentální výsledky

Stanovení sorpční izotermy a koeficientu rozpustnosti (sorpce)

Experimentálně byly stanoveny změny hmotnosti vzorku membrány Δm způsobené sorpcí par v závislosti na čase a z nich byly vypočteny hodnoty sorbovaného množství podle vztahu (1). Na obr. 2 jsou znázorněny naměřené body kinetiky sorpce par *p*-xylen (Aldrich, 99%) v LDPE membráně (nízkohustotní polyethylen BRALEN FB2-30)



Obr. 2. Kinetika sorpce par *p*-xylen v LDPE

tloušťky 100 μm při absolutním tlaku par 0,28 kPa a teplotě 25 °C. Z kinetiky sorpce lze odečíst hodnotu sorbovaného množství po dosažení sorpční rovnováhy, tj. Q_{∞} , které odpovídá $\tau \rightarrow \infty$.

Sorpční izoterma je vyjádřena závislostí Q_{∞} na relativním tlaku (aktivitě) par

$$\alpha = p / p_{\text{sat}} \quad (7)$$

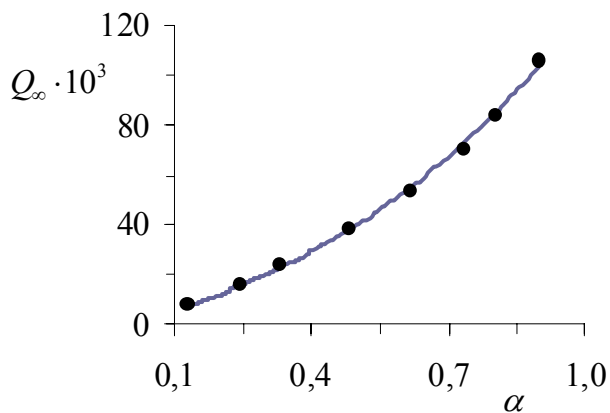
kde p je tlak par odpovídající sorpční rovnováze a p_{sat} je tlak nasycených par měřené látky při experimentální teplotě.

Sorpční izoterma pro systém LDPE-*p*-xylen při 25 °C je znázorněna na obr. 3, kde jsou vyznačeny naměřené body a jejich proložení funkcí

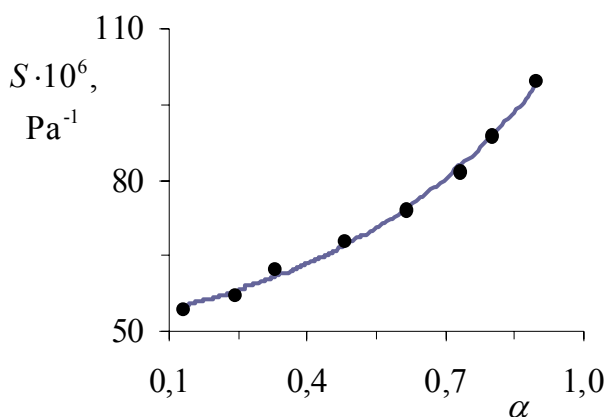
$$K = A\alpha \cdot \exp(B\alpha) + C \quad (8)$$

kde K je proměnná (D, S nebo $Q(\tau)$) a A, B, C jsou nastavitelné parametry.

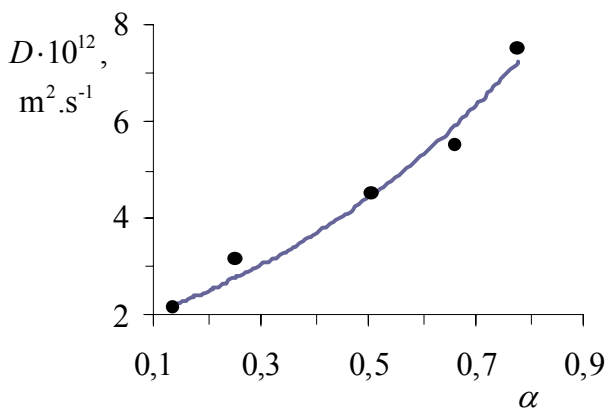
Výsledky sorpčních měření lze vyjádřit také pomocí sorpčního koeficientu, definovaného vztahem (2). Experimentálně zjištěné body závislosti sorpčního koeficientu na



Obr. 3. Sorpční izoterma *p*-xylen v LDPE při 25 °C



Obr. 4. Závislost sorpčního koeficientu *p*-xylynu v LDPE na rovnovážném relativním tlaku při teplotě 25 °C



Obr. 5. Závislost difuzního koeficientu *p*-xylynu v LDPE na rovnovážném relativním tlaku při teplotě 25 °C

rovnovážném tlaku par a jejich proložení funkcí (8) jsou pro systém LDPE-*p*-xylen při 25 °C znázorněny na obr. 4.

Stanovení difuzního koeficientu

Difuzní koeficient *p*-xylynu v LDPE při 25 °C byl vypočten ze vztahu (3). Vzhledem k rychlé konvergenci řady byly členy pro $n > 4$ ve výpočtu zanedbány. Závislost difuzního koeficientu na rovnovážném relativním tlaku α je ukázána na obr. 5, kde jsou vyznačeny experimentální body a jejich proložení podle vztahu (8).

Závěr

Popsaná aparatura pro stanovení sorpce par v polymerních sorbentech je modifikací aparatury, která po dlouhá léta sloužila na Ústavu fyzikální chemie

Tabulka I

Rozhodující technické parametry sorpční aparatury

Parametr	Hodnota
Konstanta spirálních vážek, mg mm^{-1}	3,888
Citlivost, mm g^{-1}	257
Práh citlivosti, μg	10
Přesnost měření hmotnosti, μg	40
Váživost, g	0,5
Doporučená hmotnost vzorku membrány, g	0,2 až 0,4
Doporučená velikost vzorku, mm	20 × 50
Rozsah teplot, °C	20–40
Rozsah tlaků, kPa	0,1–100 (atm. tlak)
Doporučený objem sorbátu (kapaliny), ml	8
Objem zásobníku par, l	5,5
Interval vzorkování sorbované hmotnosti, s	min. 0,5

VŠCHT Praha^{6,7}. Nejpodstatnější úpravou je nahrazení katetometru, který sloužil k odečítání protažení McBainových spirálních vážek, kamerovým systémem, spojeným s počítačem.

Tím bylo dosaženo hlavně možnosti mnohem častěji vzorkovat sorbované množství, což dovoluje naměřit rychlejší kinetiku sorpce. Dále byl rtuťový U-manometr nahrazen kapacitními tlakovými měrkami, které poskytují údaj o tlaku v celém průběhu měření. Byl podstatně zdokonalen vakuový systém, což umožňuje zvětšit rozsah měření směrem k nižším tlakům měřených par. Teflonové ventily byly nahrazeny spolehlivějšími ventily kovovými, rtuťový uzávěr měrné zkumavky byl vyměněn za modernější bezrtuťový. Technické parametry aparatury jsou uvedeny v tab. I.

I když popsaná aparatura je jen modifikací a modernizací starší aparatury^{6,7}, její výkonnost, přesnost, rozsah měřených tlaků a komfort obsluhy jsou vzhledem ke starší aparatuře nesrovnatelně vyšší.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR, výzkumný záměr č. 6046137307 a grantu Grantové agentury ČR č. 203061086.

LITERATURA

1. Ponec V., Knor Z., Černý S.: *Adsorpce na tuhých látkách*. SNTL, Praha 1968.
2. Garrett T. A., Park G. S.: *J. Polym. Sci. C 16*, 601 (1966).
3. Ohshima T., Kogami Y., Miyata T., Urugami T.: *J. Membr. Sci.* 260, 156 (1995).
4. Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*. 2. vyd. Clarendon Press, Oxford 1975.

5. Felder R. M., Huvarad G. S.: *Methods of Experimental Physics C 16*, 315 (1980).
6. Hodek J., Šípek M., Šlechta O.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 54, 2919 (1989).
7. Friess K., Šípek M., Hynek V., Sysel P., Bohatá K., Izák P.: *J. Membr. Sci.* 240, 179 (2004).

O. Vopička^a, V. Hynek^a, K. Friess^a, M. Šípek^a, and P. Sysel^b (^a *Department of Physical Chemistry, Polymer Department, Institute of Chemical Technology, Prague*): **A Device for Determination of Vapour Sorption in Polymers**

The principle of the device consists in measuring the mass of vapour sorbed in a sample as a function of time using the McBain spiral balance monitored by a camera system. Absolute pressure is monitored by a capacitance pressure gauge. The maximum amount of the sample is limited to 0.5 g and the mass change sensitivity threshold is 10 µg. The device makes it possible to measure sorption kinetics with good accuracy. As an example, the kinetics of sorption of *p*-xylene vapours by low-density polyethylene membrane was measured and the resulting sorption isotherm was determined.