



28.12.2016

**Исследование процессов
диффузии и сорбции газов в
резилах на примере
резиновой смеси НО-68-1**

Башук К.В.

ООО «ЭКОПРОЕКТСЕРВИС»

1. Введение.

Измерение газопроницаемости пленок и листов манометрическим методом определяется следующими нормативными документами: ГОСТ 23553-79, ISO 15105-1:2007, ASTM D 1434-82(2015). Данные стандарты позволяют определять единственную величину – коэффициент газопроницаемости. Как известно, на величину газопроницаемости определяется двумя процессами – диффузия молекул газа и растворимость газа в исследуемом материале^[2,3,4]. Поэтому исследование диффузии и растворимости довольно важно для оценки вклада каждого процесса для подбора материала под конкретные условия эксплуатации и для контроля технологических процессов. Упаковочный материал для пищевых продуктов, газопроницаемые мембраны для разделения газов – примеры областей, для которых следует проводить исследования диффузии и растворимости.

Целью данного исследования является определение влияния следующих факторов:

- толщина пленки вулканизированной резины;
- время вулканизации;
- температура вулканизации;
- температура измерения газопроницаемости;

на величину газопроницаемости газов – He, O₂, N₂, CH₄, (и связанных с ней диффузию и растворимость) для пленок вулканизированной резины.

Испытания проводились на одной партии резиновой смеси шифр НО-68-1 производства ФГУП "ФНПЦ "Прогресс".

2. Определенный режим проведения вулканизации резиновой смеси.

Вулканизация резиновых смесей проводилась в соответствии с ГОСТ 12535-84 «Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре» на вибрационном роторном реометре модель 100S фирмы «Monsanto». Вулканизация проводилась при температурах 130°C, 150°C, 177°C, 200°C. Для каждой температуры проводилось два параллельных измерения.

Таблица 1

T, °C	t ₁₀ , с	t ₅₀ , с	t ₉₀ , с	Эффективная константа скорости вулканизации k, с ⁻¹	Эффективная энергия активации вулканизации E, кДж/моль
130	439	782	1722	0,0012	67,9
150	158	254	753	0,0028	
177	65	94	206	0,0102	
200	38	52	88	0,0231	

Результаты испытаний приведены в таблице 1. Для исследования влияния времени вулканизации в дальнейшем использовались значения времени: t₁₀, t₅₀, t₉₀, t₉₀×3, для каждой температуры.

Полученные кинетические кривые роста крутящего момента при вулканизации описываются уравнением кинетики реакции первого порядка^[1].

Эффективные константы скорости вулканизации рассчитывали по формуле:

$$k=1/t_{90} \cdot \ln((M_{\max}-M_{\min})/(M_{\max}-M_{90})), \text{ c}^{-1}$$

где t_{90} – эффективное время вулканизации, с; M_{\max} – максимальное значение крутящего момента, lb·inch; M_{\min} – минимальное значение крутящего момента, lb·inch; M_{90} – значение крутящего момента для оптимального времени вулканизации, lb·inch.

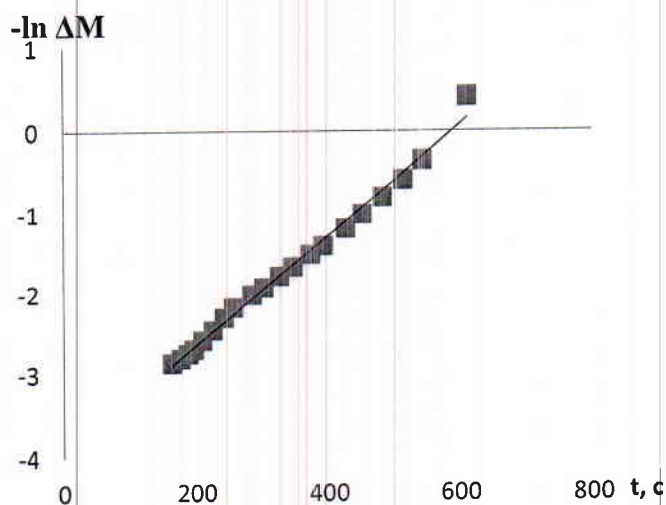


Рис. 1 Пример кинетической зависимости вулканизации резиновой смеси НО-68-1 (модель – реакция 1-го порядка)

При изготовлении вулканизованных пластин руководствовались ГОСТ Р 54554-2011 «Смеси резиновые стандартные. Материалы, оборудование, методы смешения и приготовления вулканизованных пластин». Вулканизованные пластины охлаждают на металлической поверхности. Образцы изготавливаются на специальном вулканизаторе СВ-111 MV-1500.

Условия кондиционирования пленок и характеристики газопроницаемости определялись в соответствии с ISO 15105-1:2007 «Пластмассы. Пленка и листы. Определение скорости проникновения газов. Часть 1. Метод определения по перепаду давления».

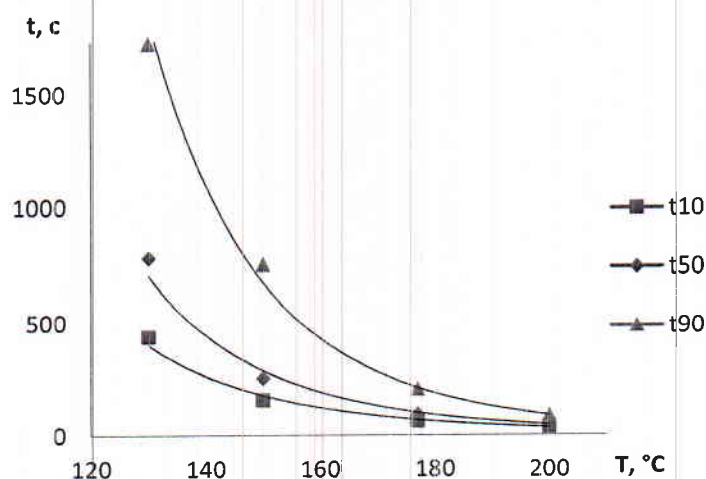


Рис. 2 Зависимость времени вулканизации от температуры

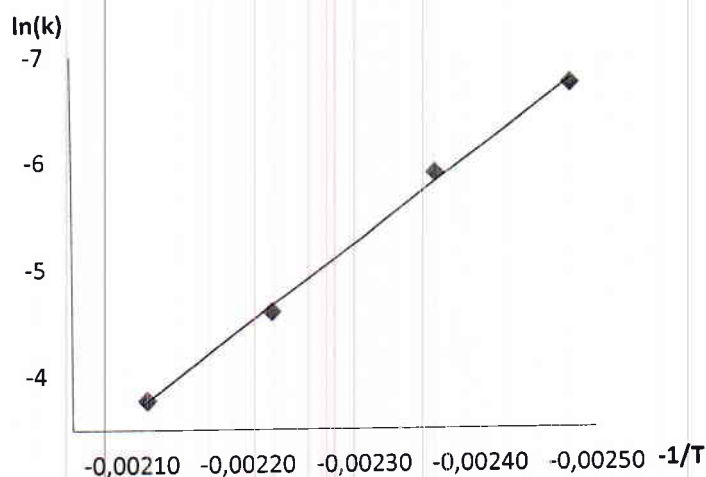


Рис. 3 Зависимость эффективной константы вулканизации от температуры в полулогарифмических координатах

3. Исследование влияния толщины пленки вулканизированной резины.

Измерения проводились на прибор для определения газопроницаемости ЭПС ПОГ-1 производства ООО «Экопроектсервис». Измерения проводились для образцов пленки вулканизированной при 150^oC и оптимальном времени вулканизации резины толщиной 0,4-1,1 мм.

В приборе ЭПС ПОГ-1 реализован абсорбционный интегральный режим «прорыва»^[2]. Коэффициенты газопроницаемости, диффузии и растворимости определяются по аппроксимированной прямой при $t \rightarrow \infty$ ^[2]. Коэффициенты рассчитываются исходя из тангенса угла наклона dP/dt и времени запаздывания θ ^[2,3].

Значения коэффициента диффузии сильно зависят от типа газа. Максимальный коэффициент диффузии для гелия, минимальный – для метана. Зависимость логарифма коэффициента диффузии линейно зависит от эффективного диаметра газа. Данная зависимость для коэффициента диффузии описана в литературе^[4].

Для коэффициента проницаемости и коэффициента растворимости не удалось получить зависимости от размеров молекул газа. Наибольшие значения коэффициента растворимости получены для метана и кислорода, что может говорить о высоких значениях энтальпии растворимости данных газов.

Таблица 2

Газ	Коэффициент проницаемости, (моль·м)/(м ² ·с·Па)	Коэффициент диффузии, м ² /с	Коэффициент растворимости, моль/(м ³ ·Па)
He	5,40E-15	7,83E-10	7,09E-06
O ₂	3,91E-15	1,22E-10	3,21E-05
N ₂	1,39E-15	8,23E-11	1,72E-05
CH ₄	4,39E-15	6,89E-11	6,41E-05

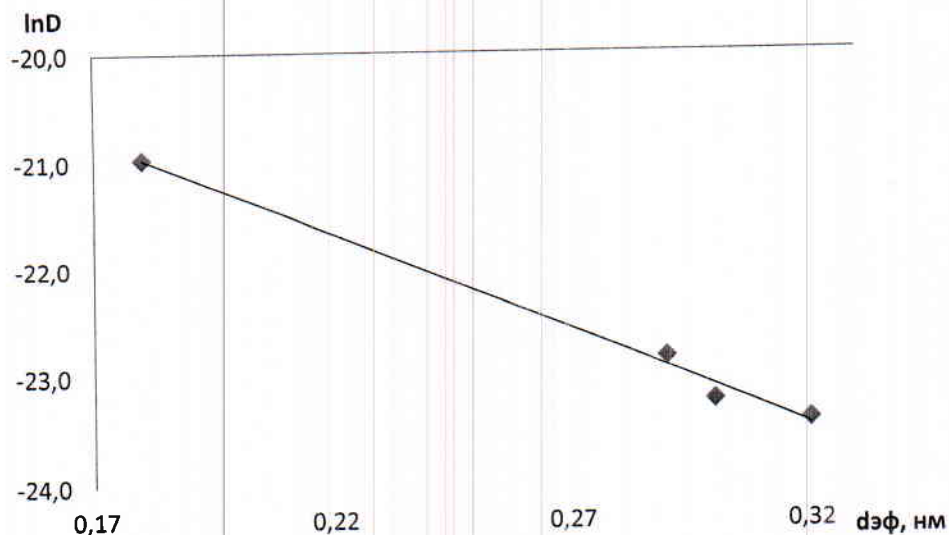


Рис. 4 Зависимость логарифма коэффициента диффузии от эффективного диаметра молекулы

Толщина образца значительно влияет на время запаздывания θ . Также проводились исследования влияния толщины образца на время $\tau_{1/2}$ зависимости потока газа от времени^[2]. Получены степенные зависимости θ и $\tau_{1/2}$ от толщины образца.

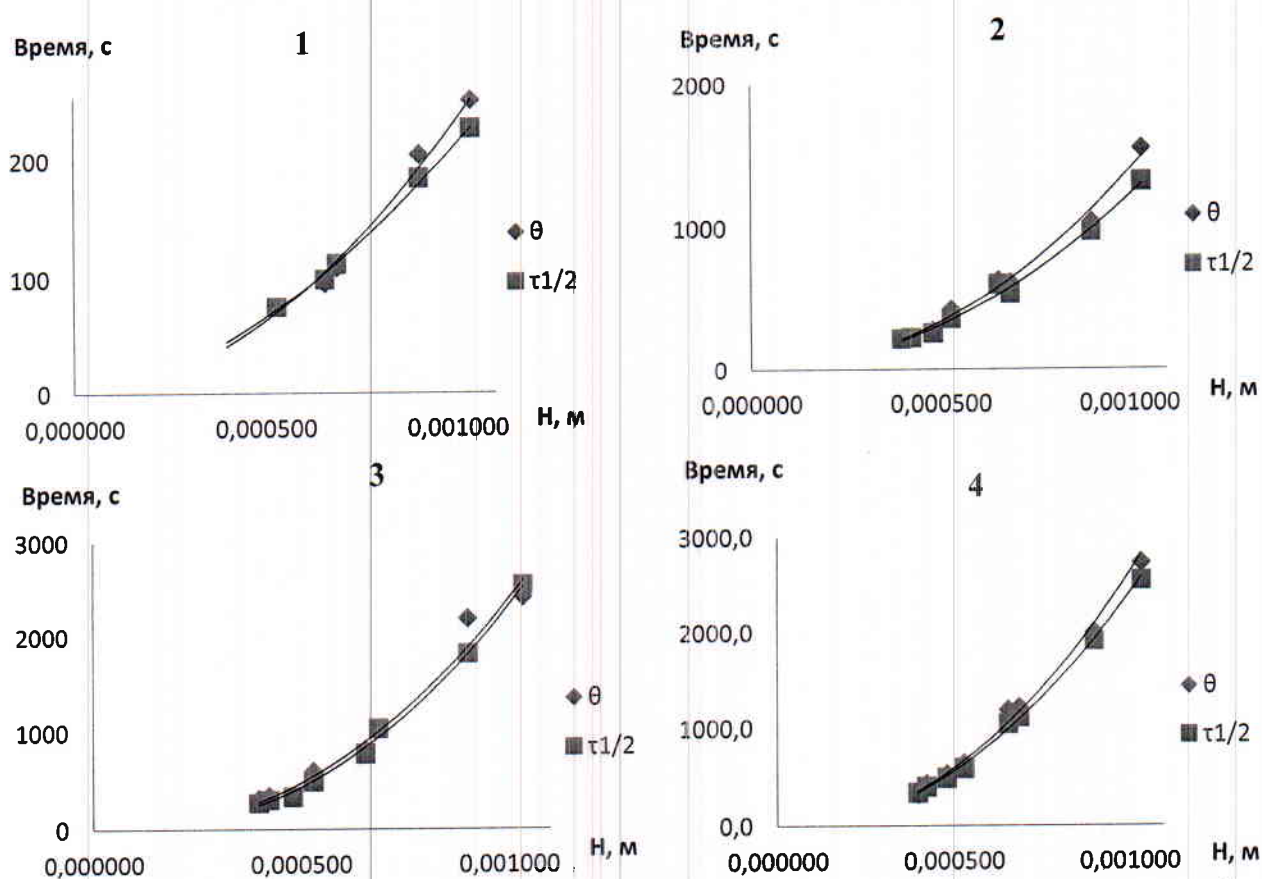


Рис. 5 Зависимость времени запаздывания θ и $\tau_{1/2}$ от толщины образца (1 – гелий, 2 – кислород, 3 – азот, 4 – метан)

Также обнаружено, что увеличение толщины образца приводит к небольшому изменению полученных результатов коэффициента проницаемости. Таким образом, измерение газопроницаемости следует проводить на образцах, для которых толщины различаются не более чем на 20%.

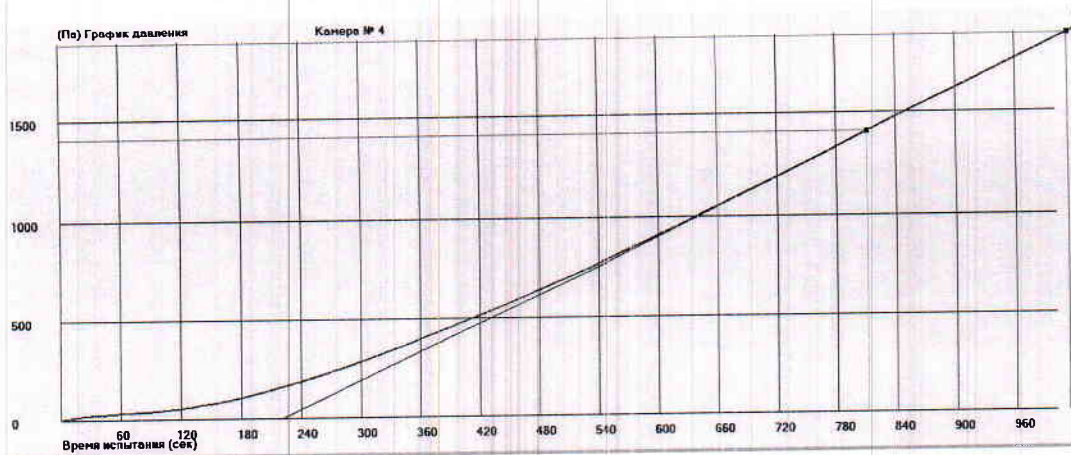


Рис. 6 Типичная кривая «прорыва» при определении газопроницаемости (интегральная кривая)

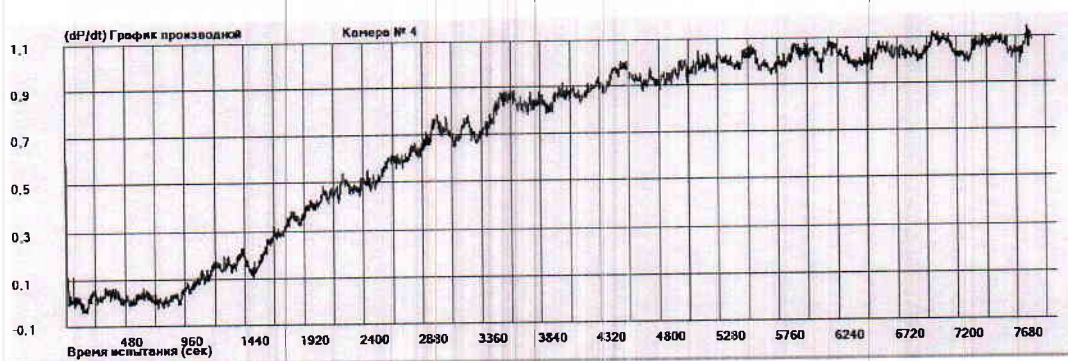


Рис. 7 Типичная кривая «прорыва» при определении газопроницаемости (кривая потока)

4. Влияние режима вулканизации на газопроницаемость.

При изготовлении вулканизированных пластин руководствовались ГОСТ Р 54554-2011 «Смеси резиновые стандартные. Материалы, оборудование, методы смешения и приготовления вулканизированных пластин». Вулканизированные пластины охлаждаются на металлической поверхности. Образцы изготавливаются на специальном вулканизаторе СВ-111 MV-1500.

Условия кондиционирования пленок и характеристики газопроницаемости определялись в соответствии с ISO 15105-1:2007 «Пластмассы. Пленка и листы. Определение скорости проникновения газов. Часть 1. Метод определения по перепаду давления».

Измерения проводились для четырех времен вулканизации: t_{10} , t_{50} , t_{90} , $t_{90 \cdot 3}$; и двух температур вулканизации: 150°C , 200°C .

Влияния температуры вулканизации и времени вулканизации на газопроницаемость не обнаружено. При этом значения коэффициентов проницаемости при температуре вулканизации 200°C выше, чем при температуре 150°C , что связано с различной толщиной пленок.

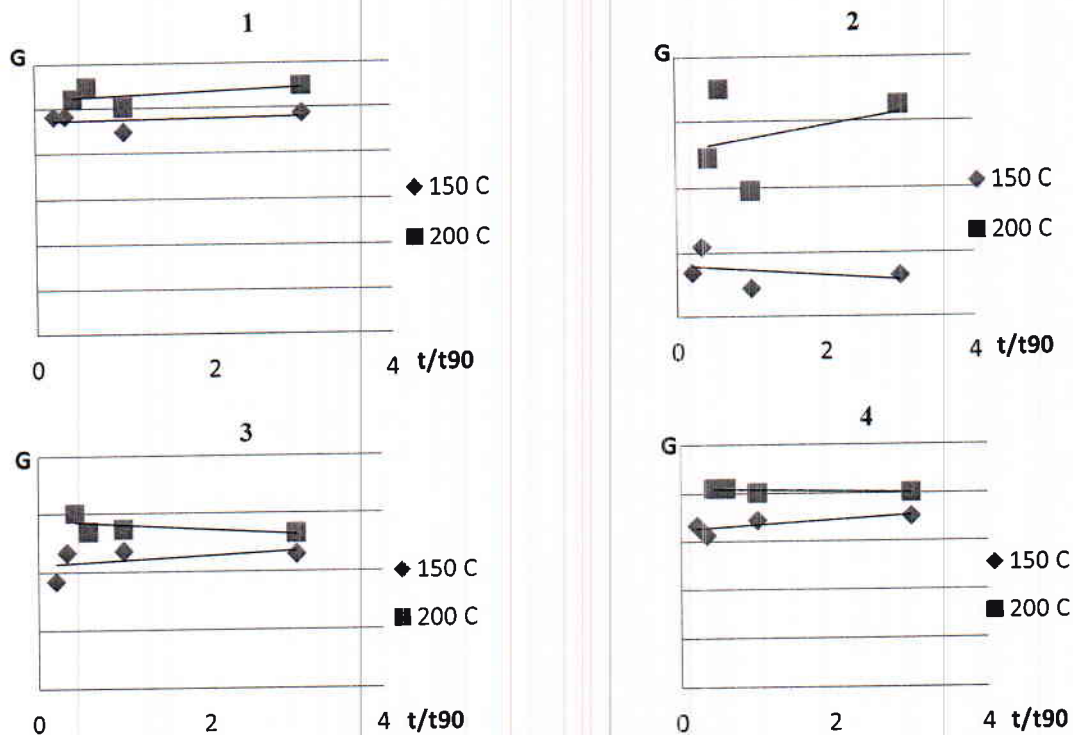


Рис. 8 Зависимость коэффициента проницаемости от времени вулканизации (1 – гелий, 2 – кислород, 3 – азот, 4 – метан)

5. Влияние температуры измерений на газопроницаемость.

Измерения проводились на прибор для определения газопроницаемости ЭПС ПОГ-2 производства ООО «Экопроектсервис». Измерения проводились для образцов пленки вулканизированной при 150°C и оптимальном времени вулканизации резины в температурном диапазоне 25-70°C.

Для всех используемых газов коэффициент проницаемости нелинейно зависит от температуры. При этом не обнаружено значимого влияния температуры на коэффициенты растворимости. Следовательно, увеличение коэффициентов проницаемости имеет чисто диффузионную природу.

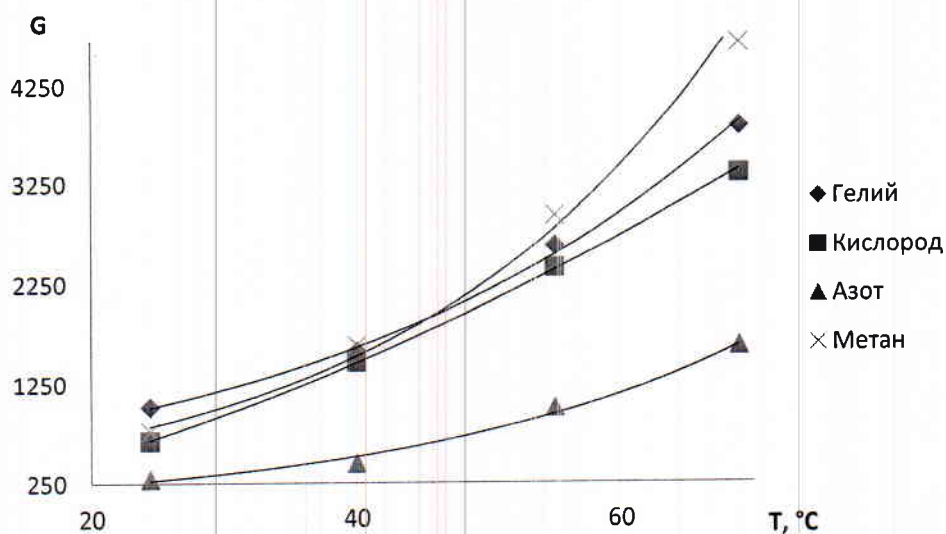


Рис. 9 Зависимость коэффициента проницаемости от температуры

Использование зависимостей от температуры позволяют рассчитать энергии активации проницаемости для газов. Полученные энергии активации могут быть использованы для определения коэффициентов проницаемости в области температур, при которых проницаемость проблематично измерить, или для образцов с очень малыми значениями проницаемости. Варьирование температуры может быть применено также для образцов с высокими коэффициентами диффузии и малыми значениями времен запаздывания θ .

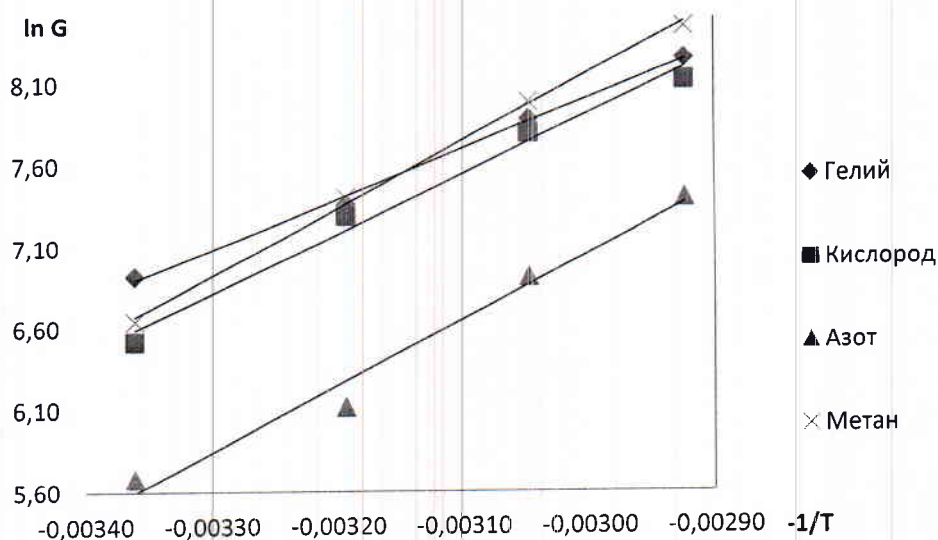


Рис. 10 Зависимость коэффициента проницаемости от температуры в полулогарифмических координатах

Таблица 3

Тип пенетранта	Эффективная энергия активации проницаемости, кДж/моль
Гелий	25,5
Кислород	30,4
Азот	33,7
Метан	34,3

Полученные зависимости говорят о значимом влиянии температуры на полученные результаты.

Значимым фактором при проведении исследований влияющих факторов на газопроницаемость является определение факта выхода на стационарный поток в ходе измерений. Для этого можно использовать критерий, предложенный Бекманом И.Н.^[2]:

$$t \geq 0,45 \cdot H^2/D,$$

где D – коэффициент диффузии, m^2/c ; t – текущее время, c ; H – толщина пленки, m .

При расчетах потока газа при полученных временах устанавливается стационарный поток.

Таким образом, для исследования влияния факторов на диффузионный процесс оптимальным газом является азот. Однако для азота значения газопроницаемости наименьшие, что может привести к увеличению погрешности при использовании относительно толстых пленок и пленок с низким значением коэффициента диффузии. Использование гелия нежелательно из-за высокого коэффициента диффузии и низких

значений времен запаздывания. Использование метана и кислорода для определения коэффициента диффузии может быть осложнено вследствие значительного влияния сорбционных процессов (изотермы сорбции могут значительно отличаться от закона Генри).

Список литературы:

1. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Методы оценки и регулирования пластоэластических с вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. – М.: Химия, 2000. – 240 с.
2. Бекман И.Н. Математика диффузии: учебное пособие. – М.: ОнтоПринт, 2016. – 400 с.
3. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч. 2. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. 480 с.
4. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. – М.: Химия, 1974. – 272 с.