

Stefan ŚMIGASIEWICZ

INSTYTUT INŻYNIERII CHEMICZNEJ PAN

w GLIWICACH

Aleksandra WOLIŃSKA-GRABCZYK, Jacek MUSZYŃSKI

ZAKŁAD KARBOCHEMII PAN

w GLIWICACH

Nowy aparat sorpcyjny

Opisano budowę i zasadę działania nowego urządzenia sorpcyjnego, którego komora jest modyfikacją tej użytej przez MacBaina, a w którym detekcja zmian wagi oraz ich automatyczna rejestracja jest dokonywana za pomocą laserowego układu elektrooptycznego i w pełni programowalnego, 8-kanalowego data-loggera. Urządzenie pozwala na pomiar sorpcji nawet w bardzo długim przedziale czasu w zakresie ciśnień od kilku do ok. 760 mm Hg i temperatury od pokojowej do ok. 80°C oraz dzięki możliwości uśredniania jest mało wrażliwe na wstrząsy (wibracje mechaniczne).

Działanie przyrządu zilustrowano wynikami pomiarów sorpcji par benzenu i cykloheksanu w jednym z poli(uretanomoczników) w temperaturze 30°C i dla kilku wartości ciśnienia par.

ABSTRACT

Construction and operation principle of the new, improved MacBain balance is described. The weight changes are detected by the laser beam driven „charge coupled device” and recorded by fully programmable, 8-channel data-logger. The instrument cover R.T. to about 80°C of temperature and from several to 760 mm Hg of vapour pressure ranges. The averaging procedure make the instrument insensitive to mechanical noises.

Good performance of the instrument is evidenced by results of the benzene and cyclohexane vapour's sorption in some poly(urethane-ureas).

Wstęp

Ogólnie metody wyznaczania wielkości opisujących penetrację substancji w ciałach stałych można podzielić na **permeacyjne** i **sorpcyjne**. W pierwszej obserwuje się zmiany ilości przenikającej substancji po stronie permeatu, w drugiej – zmiany po stronie zasilającej, wliczając w to badaną próbkę ciała stałego. Metody permeacyjne stosuje się zwykle tylko dla układów ze stosunkowo dużym współczynnikiem dyfuzji D i małą rozpuszczalnością S .

Metody permeacyjne

Barrer i Skirrow [3] utrzymywali ciśnienie po stronie zasilającej membrany na stałym poziomie, a po drugiej stronie mierzyli niewielkie (bliskie zera) zmiany ciśnienia wywołane przenikaniem penetranta. Z kolei w eksperymentach np. Barriego i Platta [4] ilość przenikającego penetranta szacowano ze zmiany

wagi pochłaniającego go adsorbenta. Szybkość (ilość) przenikającego penetranta może być także oznaczona z obserwacji ruchu kropli cieczy przesuwanej w kapilarze, np. publikacja Brukbakera i Kammermeyera [6].

Metody sorpcyjne

Metody te pozwalają uniknąć niektórych problemów związanych z pomiarami permeacyjnymi, np. nieuszczelnności w komórce pomiarowej (szczególnie istotne przy pomiarach długotrwałych), czy zniekształcenia membrany wywołane przyłożeniem ciśnienia. Wśród metod sorpcyjnych najpowszechniejsze w użyciu są metody wagowe. W publikacji z 1926 r. MacBain i Bakr [11] opisują metodę wagową, w której zmiany wagi próbki szacuje się z pomiarów wydłużenia sprężynki kwarcowej [10]. Z kolei ważenie magnetyczne w pomiarach sorpcyjnych prezentował już w 1948 r. Baughan [5]. Obecnie systemy pomiarowe oparte na wagach magnetycznych są już dostępne na rynku.

Zmieniająca się w czasie waga próbki może mieć wpływ na moment bezwładności (a tym samym i okres drgań) tzw. wahadła torsyjnego, co wykorzystali np. Downes i Mackay [9].

W przypadkach bardzo małych sorpcji stosuje się niekiedy metody objętościowe, w których mierzy się zmianę objętości po stronie zasilania. W pracy [2] zastosowano tę metodę do wyznaczania izoterm sorpcji par.

Wśród innych metod specjalnych można wymienić różne metody optyczne, gdy mierzy się absorpcję światła przez próbkę [1] lub metody promieniotwórcze pozwalające nawet na śledzenie zmian stężenia penetranta w próbce [8]. W ostatniej pracy można znaleźć szerszy opis wspomnianych metod, a także pewnych ich odmian.

W komorze sorpcyjnej przedstawionej w prezentowanej pracy pomiaru sorpcji dokonuje się przez detekcję zmiany wagi próbek. O ile w doświadczeniach McBaina [11] rejestrację wydłużenia sprężynki w czasie prowadzi obserwator za pomocą katetometru, o tyle w naszej komorze rejestracja ta jest dokonywana automatycznie przy użyciu specjalnego detektora elektrooptycznego rejestrującego zmianę natężenia światła laserowego i sprzężonego z nim programowalnego interfejsu zbierającego dane (tzw. data-loggera).

Budowa aparatu sorpcyjnego i zasada działania

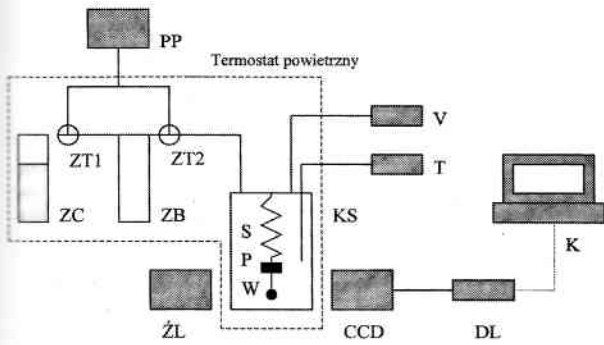
Fragment sorpcyjny urządzenia składa się z części szklanej zawierającej zbiornik cieczy (ZC na rys. 1) i zbiornik buforowy ZB oraz połączonej z nimi części metalowej, tj. komory sorpcyjnej KS. Opróżnianie oraz napełnianie obu zbiorników i komory odbywa się za pomocą pompy próżniowej PP oraz kranów trójdrożnych ZT1 i ZT2. Obie części, tj. szklana i metalowa, mieszczą się wewnątrz termostatu powietrznego, w którym temperatura jest utrzymywana z dokładnością $\pm 0,1^\circ\text{C}$ w zakresie od pokojowej do ok. 80°C. Z pokrywy komory zwisa sprężynka S z umieszczoną na niej próbką P. Temperatura i ciśnienie wewnątrz komory są mierzone termometrem cyfrowym zakończonym termoparą T i wakuometrem cyfrowym V o dokładności odczytu $\pm 0,1$ kPa.

Zasadę detekcji zmian wagi wyjaśnia rys. 2. Na drodze wiązki laserowej pomiędzy źródłem laserowym ŻL a detektorem elektrooptycznym CCD (charge-coupled device) znajduje się wskaźnik W wykonany w postaci metalizowanej kapilary szklanej ułożonej

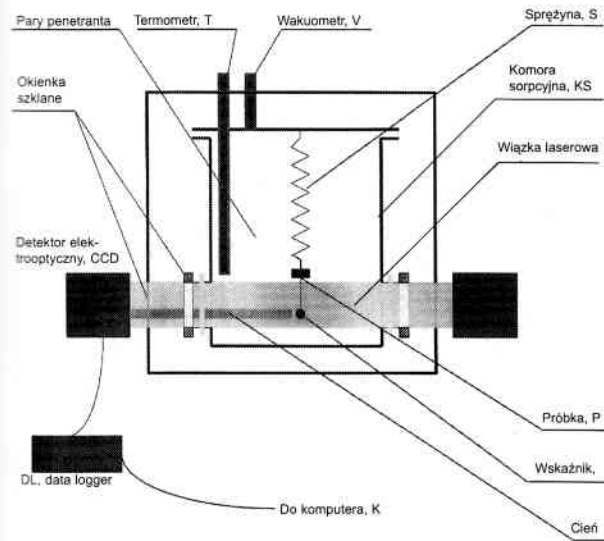
Dr Stefan ŚMIGASIEWICZ – ukończył w 1971 roku fizykę (zastosowania fizyki jądrowej) na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Wrocławskiego. Następnie brał udział w badaniach nadprzewodnictwa II rodzaju w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych we Wrocławiu. W latach 1975–1988 zajmował się badaniami relaksacji dielektrycznej w Zakładzie Polimerów PAN w Zabrzcu. W roku 1992 obronił pracę doktorską z tej dziedziny na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Od roku 1988 pracuje w IIC PAN w Gliwicach, gdzie zajmuje się wykorzystaniem nowoczesnych technik separacyjnych.

Dr inż. Aleksandra WOLIŃSKA-GRABCZYK – jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, który ukończyła w 1974 roku. W roku 1987 uzyskała stopień doktorski na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Obecnie pracuje w Zakładzie Karbochemii PAN w Gliwicach. Zajmuje się syntezą i modyfikacją polimerów, badaniami właściwości transportowych materiałów polimerowych w procesach separacji mieszanin cieczy i gazów oraz badaniem korelacji między strukturą polimerów a ich właściwościami transportowymi.

Mgr inż. Jacek MUSZYŃSKI – Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach ukończył w 1994 roku, na którym specjalizował się w technologii i fizykochemii polimerów. Pracuje obecnie w Zakładzie Karbochemii PAN w Gliwicach, gdzie w ramach pracy doktorskiej prowadzi badania nad właściwościami wybranych polimerowych materiałów membranowych.



Rys. 1. Ogólny schemat aparatu do badania sorpcji par (objaśnienia – w tekście)



Rys. 2. Ilustracja zasady pomiaru przyrostu wagi (wyjaśnienia oznaczeń – w tekście)

poziomo, której oś przecina prostokątną wiązkę światła pod kątem prostym. Jest on przymocowany do sprężyny S zwisającej z pokrywy komory. Wskaźnik ten przesuwając się na skutek zmian wagi próbki powoduje przesłanie się cienia wzdłuż detektora elektrooptycznego CCD. To z kolei generuje na jego wyjściu sygnał elektryczny, który po przetworzeniu jest proporcjonalny do przemieszczenia. Data – logger DL gromadzi te sygnały z zaprogramowaną wcześniej częstotliwością. Dane z loggера po zakończeniu pomiaru są wczytywane specjalnym, prostym programem poprzez łącze RS-232 do komputera K i tam opracowywane za pomocą dowolnych programów graficznych.

Jako źródła światła użyto liniowego lasera neonowo-helowego. Wiązkę linii o szerokości ok. 3 mm i kącie rozwarcia 60° formowano w równoległą wiązkę prostokątną o wymiarach 3×30 mm za pomocą tradycyjnego układu optycznego.

Główną częścią detektora CCD jest układ scalony zawierający 2400 diod (pikseli) ułożonych w jednym wierszu (na długości 30 mm), który w odstępach zegarowych wysyła informację o numerze i stanie pikseli („1” – naświetlony albo „0” – nienaświetlony). Po przetworzeniu tego sygnału za pomocą przetwornika cyfrowo-analogowego na wyjściu detektora CCD otrzymuje się napięciowy sygnał analogowy (0 – 5 V) proporcjonalny do pozycji cienia na diodowym układzie scalonym.

Rozdzielczość równa $1/2400$ wagi próbki jest wystarczająca w pomiarach, w których mierzy się jedynie zmianę wagi próbki w czasie. Przy obserwowanej sorpcji rzędu 100% daje to przy

najczęściej stosowanych wagach próbek, tj. ok. 100 mg, rozdzielczość rzędu 0,05 mg, a więc porównywalną z rozdzielczością laboratoryjnych wag analitycznych.

Przy mniejszych amplitudach sorpcji, stosując odpowiednio dobrane czulsze sprężynki, dochodzi się do rozdzielczości 1 μg .

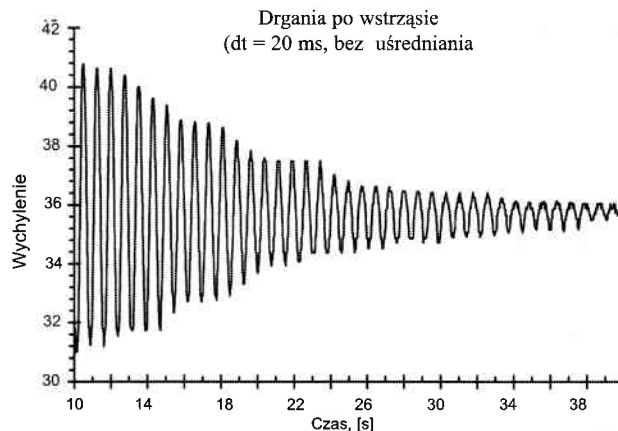
Użyty data-logger posiada osiem kanałów pomiarowych, dla których można oddzielnie programować liczbę punktów pomiarowych, częstotliwość próbkowania (nie częściej niż 1 odczyt na 20 ms), liczbę punktów branych do liczenia średniej odczytów, kalibrowanie (zadawanie wartości dolnej i górnej granicy odczytów) w jednostkach wybieranych z menu loggера. Umożliwia to przy nawet niewielkiej, maksymalnej liczbie pomiarów badanie bardzo długich procesów sorpcji – zwykle wtedy na jednym z kanałów próbkowanie odbywa się z dużą częstotliwością (odzworowywana jest wtedy dokładnie sorpcja dla tzw. krótkich czasów), a na innych z odpowiednio mniejszą.

Prawidłowo dobrana częstotliwość próbkowania i liczba pomiarów brana do liczenia wartości średniej pozwalają „wytłumić” zakłócenia mechaniczne w otoczeniu przyrządu (zwykle za okres uśredniania wybiera się wielokrotność okresu drgań własnych układu sprężynka + próbka). Dzięki temu nie jest wymagane ustawianie go na specjalnym, tłumiącym drgania stoliku wagowym.

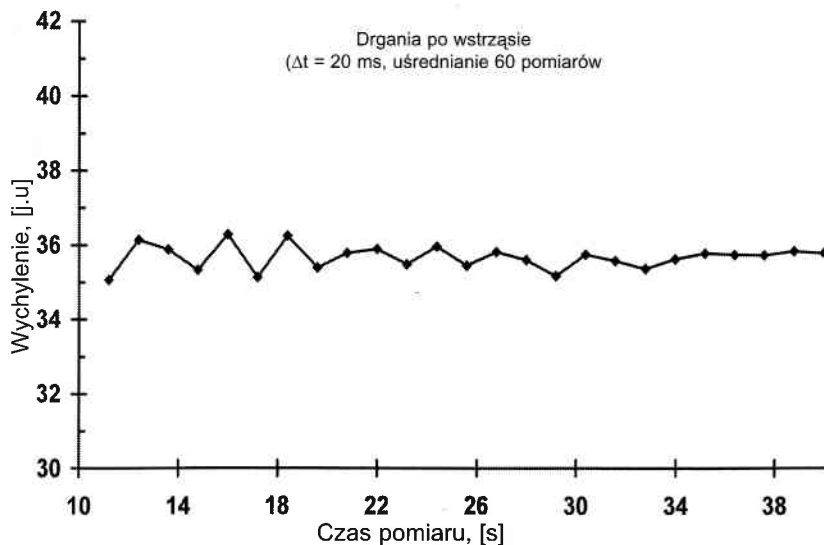
Kalibracja urządzenia i wpływ wstrząsów

Kalibrację urządzenia przeprowadzano za pomocą znanych naważek oznaczonych na wadze analitycznej. Aby objąć różne zakresy sorpcji badanych próbek i uzyskać różną czułość (w mg na 1 mm odkształcenia), wykonywano sprężynki o różnej średnicy drutu (w granicach od 0,1 do 0,2 mm), różnej liczbie i średnicy uzwojeń oraz stosując różne czasy ich wygrzewania. W całym badanym zakresie pomiarowym zależność odczytów na wejściu data-loggера od masy jest liniowa (współczynnik korelacji dla liniowej regresji jest większy od 99%).

Ponieważ na początku pomiaru występuje moment wpuszczania par z części szklanej do komory, więc interesujące było zbadanie jak długo po tego typu zakłóceniu układ (sprężyna + próbka) uspokaja się. Parametrami, od których zależy ten czas, są: częstość własna tego układu oraz stała tłumienia (zależna od materiału sprężyny, gęstości ośrodka itp.). Z mechaniki klasycznej wiemy, że częstość własna sprężyny z obciążeniem powinna być odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z masy. W naszym przypadku okazało się, że w zakresie stosowanych naważek (nie większych od ok. 150 mg) częstość ta malała z dobrym przybliżeniem liniowo, w zakresie zależnym od rodzaju sprężynek, od ok. 2 do ok. 1 Hz. Znajomość częstości własnych pozwala na właściwy dobór liczby próbkowań branych do uśredniania odczytów.

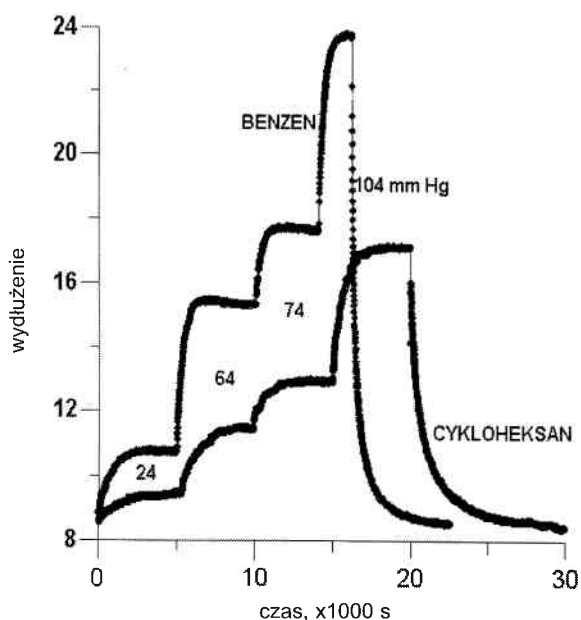


Rys. 3. Pomiar wychyleń sprężyny po silnym udarze bez stosowania uśredniania pomiarów; częstotliwość próbkowania – co 20 ms



Rys. 4. Wyniki identycznego pomiaru po udarze jak na rys. 3, ale z zastosowaniem uśredniania (do uśredniania brano 6 odczytów)

Aby zbadać okres stabilizowania się drgań sprężynki po wypuszczeniu gazu, poddano ją około 10-krotnie silniejszemu wstrząsowi mechanicznemu. Na rys. 3 widać zapis wychylenia sprężyny (wyrażonego w jednostkach umownych, tj. wartościach odczytu na wejściu data-loggera bez jego kalibracji) po wstrząsie przy zastosowaniu próbkowań w odstępach czasu $\Delta t = 20$ ms (jest to maksymalna częstotliwość próbkowania). Gdy zastosujemy uśrednianie, tak aby sumaryczny czas uśredniania był rzędu okresu drgań, wtedy – jak pokazuje rys. 4 – amplituda zmian odczytów jest zdecydowanie mniejsza – po ok. 25 s jest ona równoważna zmianom wagi rzędu $\pm 0,6$ mg, a po 40 s wynosi ok. $\pm 0,1$ mg. Bezpośrednie eksperymenty z wpuszczaniem gazu do komory pokazują, że zakłócenia tym wywołane są rzędu kilku setnych miligrama już po czasie ok. 25 s. Zatem można przyjąć, że komora sorpcyjna daje wystarczająco dokładne wyniki nawet dla niewielkich próbek (np. o wadze ok. 100 mg) i małych amplitud sorpcji ($\leq 1\%$ wag.).



Rys. 5. Przykład pomiaru sorpcji par benzenu i cykloheksanu dla kilku wartości ciśnienia par i w temperaturze 30°C

Pomiar sorpcji par organicznych przez polimery

Opisana komora sorpcyjna posłużyła do wyznaczenia współczynników dyfuzji i izoterm sorpcji par benzenu i cykloheksanu w pewnych poli-uretanomocznikach [12]. Na rys. 5 pokazano przykład sorpcji par obu rozpuszczalników przy różnych wartościach ciśnienia (od 24 do 104 mm Hg) i w temperaturze 30°C . Jak pokazały eksperymenty [12], zarówno współczynnik dyfuzji (liczony przy założeniu charakteru Fickowskiego dyfuzji [7, 8]), jak i rozpuszczalność par w polimerach są silną, rosnącą funkcją aktywności par.

Podsumowanie

Opisany powyżej aparat, będący modyfikacją wagi McBaina, daje możliwość automatycznej rejestracji zmian wagi podczas sorpcji z programowaną częstotliwością odczytów na każdym z ośmiu kanałów pomiarowych. Odpowiedni dobór częstotliwości próbkowania, liczby próbek branych do wartości uśrednionej oraz liczby kanałów pomiarowych pozwalają na uniezależnienie się od wpływu zakłóceń mechanicznych na wartość mierzoną oraz pomiar w bardzo długim przedziale czasu (nawet rzędu kilkunastu godzin).

LITERATURA

- [1] R. E. BARKER Jr.: *J. Polym. Sci.* 1962, nr 53, s. 553.
- [2] R. M. BARRER, J. A. BARRIE, J. SLATER: *J. Polymer. Sci.* 1958, nr 27, s. 177.
- [3] R. M. BARRER, G. SKIRROW: *J. Polym. Sci.* 1948, nr 3, s. 549.
- [4] J. A. BARRIE, B. PLATT: *Polymer* 1963, nr 4, s. 304.
- [5] E. C. BAUGHAN: *Trans. Faraday Soc.* 1948, nr 44, s. 495.
- [6] D. W. BRUKBAKER, K. KAMMERMEYER: *Ind. Engng. Chem. Ind. Edn.* 1952, nr 44, s. 1465.
- [7] J. CRANK: *The Mathematics of Diffusion*. Sec. Ed., Clarendon Press, Oxford 1979.
- [8] J. CRANK, G. S. PARK: *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London 1968.
- [9] J. G. DOWNES, B. H. MACKAY: *Proc. 1st Int. Wool Text. Res. Conf. Australia*, Paper D 1955, s. 203.
- [10] G. KING: *Trans. Faraday Soc.* 1945, nr 41, s. 325; *ibid* 1945, nr 41, s. 479.
- [11] J. W. MACBAIN, A. M. BAKR: *J. Am. Chem. Soc.* 1926, nr 48, s. 690.
- [12] A. WOLINSKA-GRABCZYK, S. ŚMIGASIEWICZ, J. MUSZYŃSKI: An improvement of McBain's microbalance to study of solvent vapours into polymeric films. *Polymer Bulletin* 1998, nr 40, s. 591–598.