

Właściwości sorpcyjne wybranych silikonów względem CO₂

ANNA PAJDAK, NORBERT SKOCZYLAS

Instytut Mechaniki Górotworu PAN; ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków

Streszczenie

Artykuł prezentuje badania sorpcji CO₂ na dwóch próbkach: silikonie 45 Clear typu addycyjnego i silikonie 3030 typu kondensacyjnego. Badania przeprowadzono w warunkach izotermicznych (20°C) i izobarycznych (1 bar, 5 bar, 15 bar). Uzyskano izotermie sorpcji o charakterze liniowym. Analiza procesu kinetyk wskazała, że w silikonie 45 Clear 50% całkowitej zmiany pojemności sorpcyjnej osiągnięto po około 3 minutach, a po kolejnych 17 minutach uzyskano równowagę sorpcyjną. Maksymalna pojemność sorpcyjna w ciśnieniu 15 bar wyniosła 21 cm³CO₂/g. W silikonie 3030 zmiana pojemności sorpcyjnej przebiegała z podobnym czasem. Równowagę sorpcyjną osiągnięto po około 19 minutach i uzyskano maksymalną pojemność sorpcyjną 16,5 cm³CO₂/g. Stopień, w jakim przebadane silikonu sorbowały CO₂, wskazuje na niemożność ich aplikacji w wolumetrycznych systemach metrologicznych dla potrzeb badań sorpcyjnych.

Słowa kluczowe: sorpcja CO₂, pojemność sorpcyjna silikonów, kinetyka sorpcji CO₂ na silikonach

1. Wstęp

Silikonu należą do organicznych związków krzemu, którego atomy połączone są z grupami alkilowymi lub aryłowymi. Otrzymywane są w postaci olejów lub żywic silikonowych oraz elastomerów. Posiadają specyficzne właściwości strukturalne [Polmanteer i Falender, 1983; Stern i in., 1987; Briscoe i Panesar, 1988; Lee i in., 1988; Kuningas i in., 1990; Yamada i in., 1997; Husein i in., 2000]. Właściwości te decydują o ich dużej odporności na zmiany temperatury (od -60°C do +250°C), obecność ozonu, jonizację, promieniowanie UV, wilgoć, naprężenia, warunki atmosferyczne, długotrwałe magazynowanie i użytkowanie. Mają szerokie zastosowanie w chemii budowlanej [Balcerowska, 2017; ekologia24.biz]. Dzięki małej prężności pary oraz niezmiennącej się lepkości w szerokim zakresie temperatur, mogą być wykorzystywane jako smary w urządzeniach pracujących w podwyższonej temperaturze. Z uwagi na ich silnie własności hydrofobowe znalazły również zastosowanie do impregnowania tkanin. Są bierne biologicznie i fizjologicznie, stąd stanowią elementy składowe protez w medycynie.

W wielu pozamedycznych zastosowaniach laboratoryjnych, silikon w różnej postaci wykorzystywany jest jako element konstrukcyjny, bądź uszczelniający aparaturę pomiarową. W przypadku badań sorpcyjnych, w szczególności o charakterze wolumetrycznym, niezwykle istotna jest dbałość o hermetyczność układu oraz jednoznaczność przyczyn zmian analizowanych ciśnień. W procesie sorpcji gazu na materiale porowatym konieczna jest pewność, że jej jedynym elementem kumulującym, jest analizowany sorbent.

Autorzy opracowania doświadczalnie ocenili przydatność silikonów jako materiałów hermetyzujących dla potrzeb badań sorpcyjnych. Ocenione zostały pojemności sorpcyjne dwóch różnych silikonów względem CO₂ oraz zbadane zostały kinetyki sorpcji.

2. Metodyka badawcza

W celu oceny procesu sorpcji CO₂, przeprowadzono badania w Instytucie Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk grawimetryczną metodą wysokociśnieniową na analizatorze IGA 001 (Hidenisochema). Analizator rejestrował zmiany masy badanych silikonów w trakcie procesów sorpcji CO₂ w zakresie ciśnień 0-15 bar w warunkach izobarycznych oraz izotermicznych. Próbkę silikonów przed analizami przy-

gotowano zgodnie z danymi producenta, w wymaganych warunkach i czasie niezbędnym do prawidłowego usieciowienia [kauposil.com]. Procedurę pomiarową poprzedzono odgazowaniem próbek w temperaturze 80°C w próżni rzędu 10^{-6} mbar. Badania przeprowadzono w temperaturze 20°C. Wyznaczanie każdego z punktów sorpcyjnych rozpoczynało się quasi-skokową zmianą ciśnienia. Rejestracja punktów sorpcyjnych prowadzona była do momentu osiągnięcia równowagi sorpcyjnej.

3. Materiał badawczy

Przebadano dwa silikony polskiej produkcji (Kauposil), różniące się właściwościami. Pierwszy z nich, o oznaczeniu *45 Clear* jest dwuskładnikowym silikonem typu addycyjnego, u którego jako katalizator stosowana jest platyna. Jego charakterystyczne właściwości związane są z wytrzymałością mechaniczną oraz wysoką odpornością chemiczną na agresywne składniki niektórych żywic. Jest wskazany do powielania modeli z niewielkimi wgłębieniami.

Drugi z przebadanych materiałów – silikon *3030*, zaliczany jest do grupy silikonów kondensacyjnych z katalizatorem cynowym. Charakteryzuje się niską lepkością i szybkim czasem sieciowania. Formy wykonane z tego silikonu, zgodnie z danymi technicznymi, mogą być stosowane do odlewania wosku, gipsu, metali o niskiej temperaturze topnienia, poliuretanów oraz żywic epoksydowych, poliestrowych.

Na potrzeby sorpcyjnych badań grawimetrycznych, w celu kompensacji siły wyporu, wyznaczona została gęstość helowa (AccuPyc II 1340, Micromeritics). Jej wartości oraz charakterystykę techniczną wg danych producenta [kauposil.com], zaprezentowano w tabeli 1.

Tab. 1. Charakterystyka techniczna silikonów *45 Clear* i *3030*

Parametry	Silikon <i>45 Clear</i>	Silikon <i>3030</i>
Kolor	przezroczysty	biały
Gęstość helowa	1,29 g/cm ³	1,42 g/cm ³
Twardość (Shore A) po 24h	44	30
Lepkość po zmieszaniu	8500 cP	12000 cP
Wydłużenie przy zerwaniu	370 %	250 %
Wytrzymałość na rozrywanie	20,00 N/mm	14,27 N/mm

4. Wyniki badań sorpcyjnych

Wykonane badania sorpcyjne obejmowały izotermy sorpcji CO₂ na dwóch próbkach silikonów oraz rejestrację i interpretację kinetyk sorpcji.

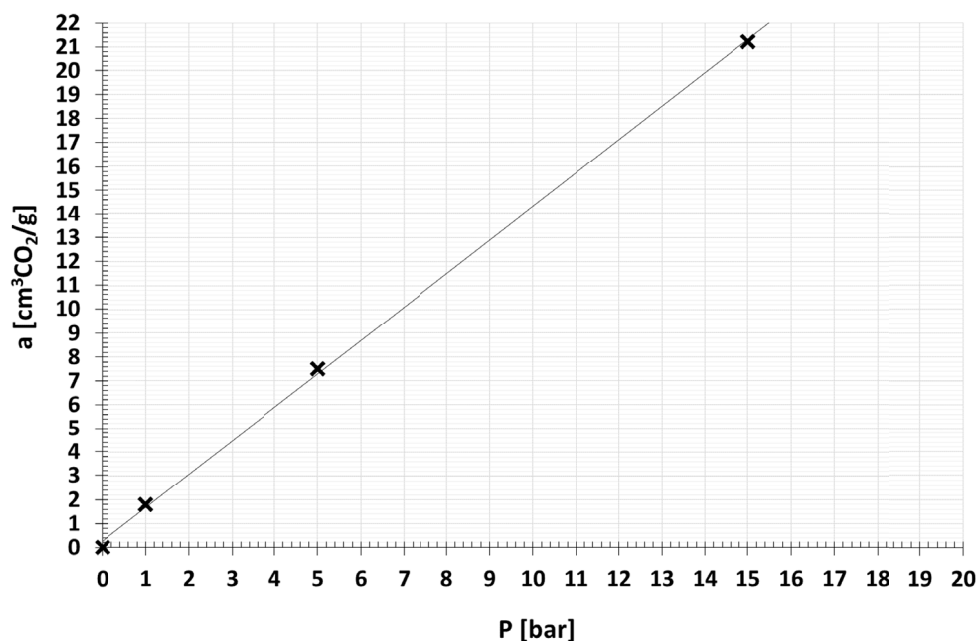
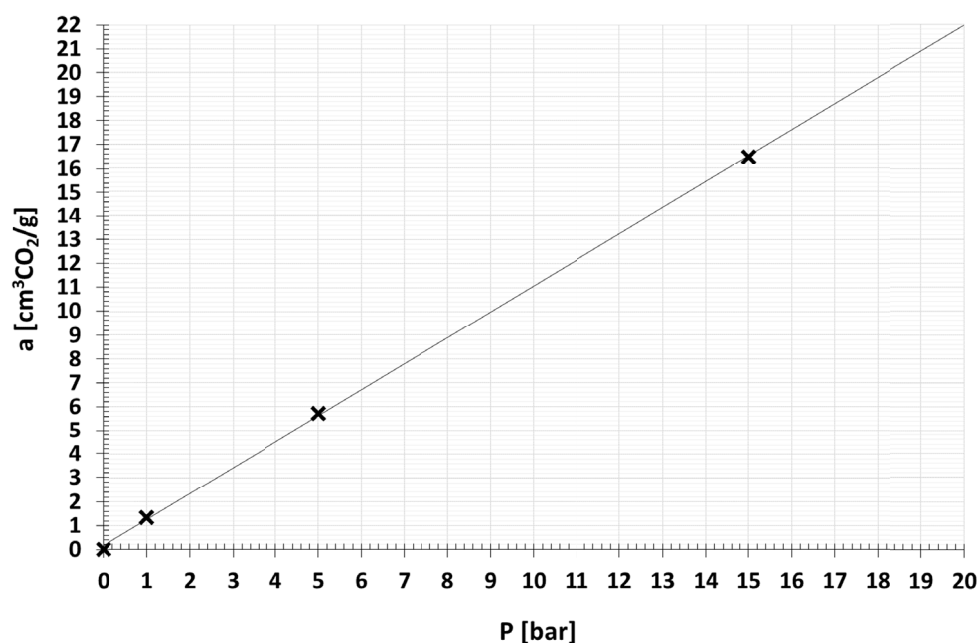
a. Izotermy sorpcji CO₂

W przypadku silikonu *45 Clear* w zakresie przebadanych ciśnień CO₂, zaobserwowano izotermę sorpcji o liniowym charakterze i nachyleniu 1,4 cm³CO₂/g/bar (Rys. 1). Wartości pojemności sorpcyjnych badanego materiału względem CO₂ w temperaturze pomiaru były na poziomie analogicznych pojemności sorpcyjnych dla typowego węgla kamiennego [Baran, Zarebska, 2015; Czerw i in., 2016; Pajdak i Skoczylas, 2014; Pajdak, 2015]. Wartość maksymalnej określonej pojemności sorpcyjnej przy ciśnieniu 15 bar nieznacznie przekraczała 21 cm³CO₂/g.

Silikon oznaczony przez producenta numerem *3030* również charakteryzował się liniową izotermą sorpcji, którą zaprezentowano na rysunku 2. Nachylenie izotermy wyniosło 1,09 cm³CO₂/g/bar. Dla ciśnienia 15 bar pojemność sorpcyjna wyniosła 16,5 cm³CO₂/g.

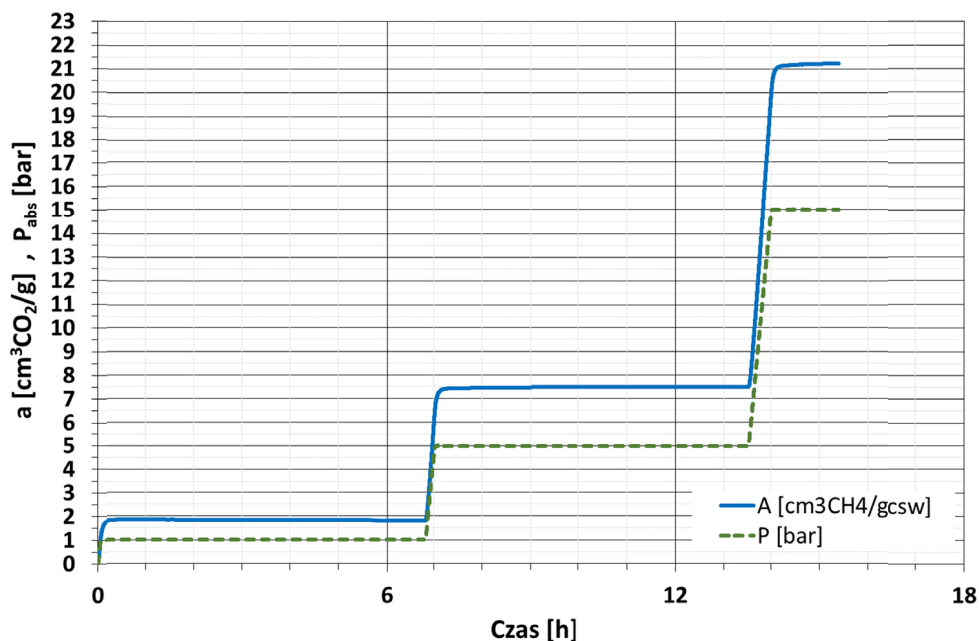
b. Kinetyki sorpcji CO₂

Analiza czasowych zależności opisujących procesy sorpcyjne w przypadku materiałów porowatych o statystycznie ustalonym kształcie opiera się najczęściej na rozwiązaniu równania dyfuzji Ficka z uwzględnieniem czynnika sorpcji oraz szeregu założeń i uproszczeń. W przypadku analizowanych materiałów zastosowanie analogicznego rozumowania jest niemożliwe, a interpretacja kinetyk zmian masy sorbentu pod wpływem sorpcji może mieć charakter znacznie bardziej ogólny.

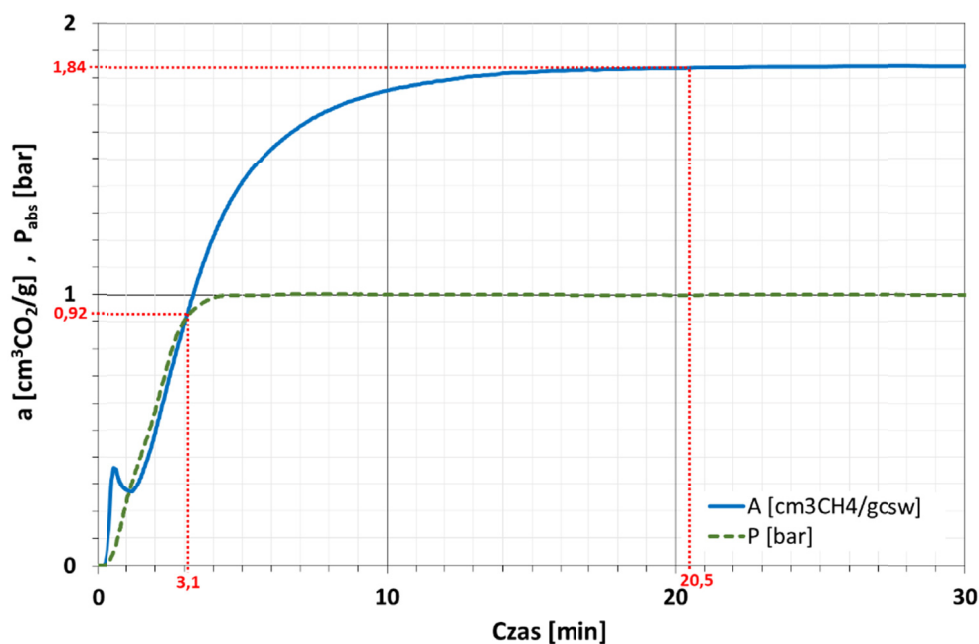
Rys. 1. Izoterma sorpcji CO₂ na silikonie 45 Clear w temperaturze 20°CRys. 2. Izoterma sorpcji CO₂ na silikonie 3030 w temperaturze 20°C

W przypadku próbki 45 Clear dla każdego przebadanego punktu sorpcyjnego równowaga sorpcyjna osiągnięta była w ciągu 20 minut od momentu wyrównania się ciśnienia CO₂ w reaktorze (Rys. 3). Szczegółowa analiza odpowiedzi układu na quasi-skokową zmianę ciśnienia 0-1 bar, którą zaprezentowano na rysunku 4, pozwoliła stwierdzić, że 50% całkowitej zmiany pojemności sorpcyjnej osiągnięta została po około 3 minutach. Po 20 minutach osiągnięto plateau. Z całą pewnością proces ten byłby jeszcze szybszy, jednak należy uwzględnić techniczne ograniczenie urządzenia pomiarowego, wynikające z maksymalnego tempa zmian ciśnienia w reaktorze na poziomie 333 mbar/min.

Kinetyka sorpcji dla próbki 3030 wskazała na wyższe tempo procesów sorpcyjnych w porównaniu do próbki 45 Clear (Rys. 5). Dla wszystkich ciśnień równowagi sorpcyjne osiągnięte zostały w podobnym czasie. Zmiana pojemności sorpcyjnej o połowę wartości całkowitej dla quasi-skokowej zmiany ciśnienia w reaktorze z 0-1 bar dla próbki silikonu 3030 zajęła także około 3 minut (Rys. 6). Równowaga sorpcyjna została osiągnięta po około 19 minutach.



Rys. 3. Kinetyka sorpcji CO₂ na silikonie 45 Clear (temperatura 20°C, ciśnienie 0-1-5-15 bar)

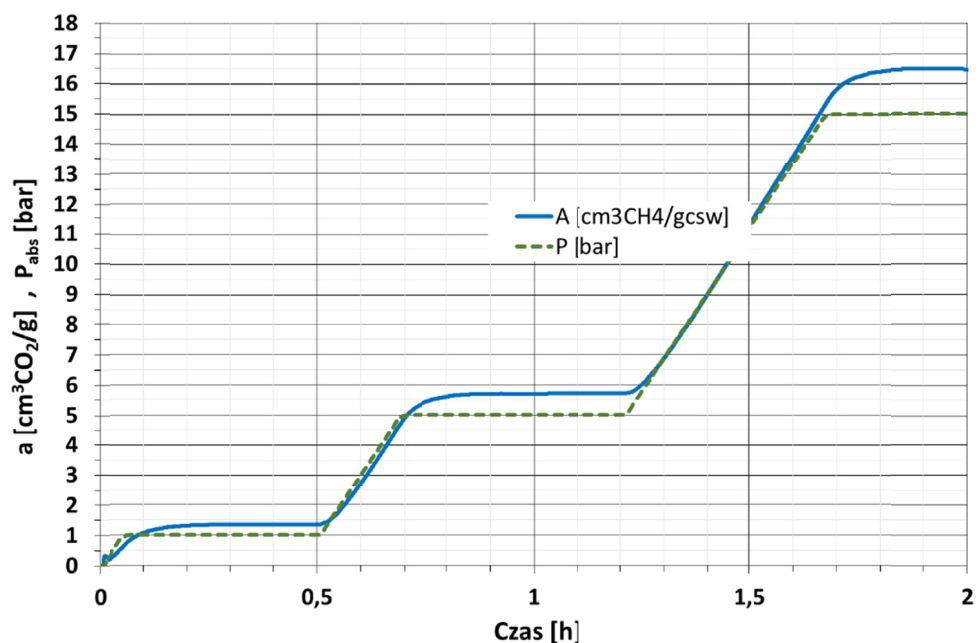


Rys. 4. Kinetyka sorpcji CO₂ na silikonie 45 Clear (temperatura 20°C, ciśnienie 0-1 bar)

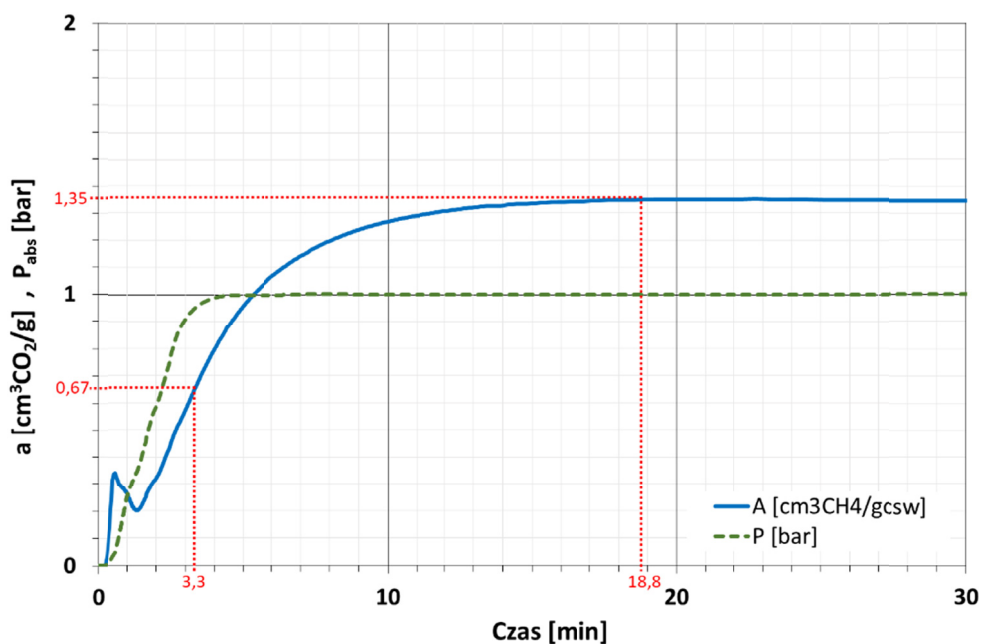
5. Wnioski

Zgodnie z przewidywaniami, silikony sorbowały CO₂ w stopniu porównywalnym z węglem kamiennym. W przebadanym zakresie ciśnień (0-15 bar), w temperaturze pokojowej, osiągnęto pojemności sorpcyjne rzędu 20 cm³CO₂/g. Zbadane izotermy posiadają charakter liniowy. Kinetyki sorpcji wskazują na niewielkie stałe czasowe procesów. Pełna równowaga sorpcyjna została osiągnięta po około 20 minutach, natomiast 50% całkowitej zmiany pojemności sorpcyjnej po kilku minutach.

Zbadane parametry silikonów wskazują na niemożność ich aplikacji w wolumetrycznych systemach metrologicznych dla potrzeb badań sorpcyjnych. Zastosowanie osłonki silikonowej w celu rozdzielenia sorbentu węglowego nasycanego CO₂ od cieczy realizującej obciążenie hydrostatyczne na badanej próbce może prowadzić do znacznego zawyżania wyników. W przypadku wykorzystania niewielkich naważek sorbentu należy także spodziewać się problemów z uszczelkami oraz smarami silikonowymi.



Rys. 5. Kinetyka sorpcji CO_2 na silikonie 3030 (temperatura 20°C, ciśnienie 0-1-5-15 bar)



Rys. 6. Kinetyka sorpcji CO_2 na silikonie 3030 (temperatura 20°C, ciśnienia 0-1 bar)

Praca wykonana została w ramach projektu badawczego NCN nr 2016/23/B/ST8/00744 pt. *Sorpcja wymienna CO_2/CH_4 na materiale węglowym w stanie obciążenia okólnego.*

Literatura

- Balcerowska M., 2017: *Silikony. Rodzaje silikonów i zastosowanie*. <https://www.muratorplus.pl>, dostęp: 01.2018
- Baran P., Zarebska K., 2015: *Estimating the limiting absolute sorption of carbon dioxide by coal for coal-bed storage of carbon dioxide*. International Journal of Oil Gas and Coal Technology, 10, 2, str. 179-193.
- Briscoe B.J., Panesar S.S., 1988: *Silicone-based release agents for polyurethane: a general assessment of the importance of interface structure and morphology*. Journal of Adhesion Science and Technology 2, 1.
- Czerw K., Zarebska K., Buczek B., Baran P., 2016: *Kinetic models assessment for swelling of coal induced by methane and carbon dioxide sorption*. Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 22, 4-6, str. 791-799.

- ekologia24.biz, <http://www.silikony.ekologia24.biz/cechy-silikonu#>, dostęp: 01.2018
- Husein I. F., Chan C., Chu P.K., 2000: *Chemical structure modification of silicone surfaces by plasma immersion ion implantation*. Journal of Materials Science Letters 19, str. 1883-1885.
- kauposil.com, <https://kauposil.com/katalog-produktow/silikony/>, dostęp: 01.2018
- Kuningas K., Rang S., Kailas T., 1990: *Relationship between the structure and retention of n-alkenes and n-alkynes on silicone phases*. Journal of Chromatography A 520, 9, str. 137-148.
- Lee C.-L., Chapman H.L., Cifuentes M.E., Lee K.M., Merrill L.D., Ulman K.L., Venkataraman K., 1988: *Effects of polymer structure on the gas permeability of silicone membranes*. Journal of Membrane Science 38, 1, str. 55-70.
- Pajdak A., 2015: *Modele teoretyczne obszaru powierzchni i rozkładu porów jako narzędzie analizy danych równowagowych niskociśnieniowej adsorpcji CO₂ na adsorbentach węglowych*. Prace IMG PAN 17, 3-4, 99-105.
- Pajdak A., Skoczylas N., 2014: *Porównanie powierzchni właściwej i rozmiaru porów węgla metodami sorpcyjnymi w różnych temperaturach*. Prace IMG PAN 16, 3-4, 85-92.
- Polmanteer K.E., Falender J.R., 1983: *Silicone, Fluorosilicone Elastomers – Structure and Properties*. American Chemical Society vol. 186, AUG, str. 47.
- Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J., 1987: *Structure-Permeability Relationships in Silicone Polymers*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics vol. 25, str. 1263-1298.
- Yamada Y., Furukawa N., Tujita Y., 1997: *Structures and Gas Separation Properties of Silicone-Containing Polyimides*. High Performance Polymers 9, 2, str. 145-151.

CO₂ sorption properties of selected silicones

Abstract

The article presents CO₂ sorption properties of two samples: 45 Clear addition silicone and 3030 condensation silicone. The analyses were carried out under isothermal (20°C) and isobaric (1 bar, 5 bar, 15 bar) conditions. The isotherms achieved were of a linear type. The analysis of the process of the kinetics showed that 50% of the total sorption capacity change was achieved after 3 min. and the sorption balance was achieved after subsequent 17 min. The maximum sorption capacity in the pressure of 15 bar was 21 cm³CO₂/g. In silicone 3030 the sorption capacity change took a similar amount of time. The sorption balance was achieved after about 19 min. and the maximum sorption capacity achieved was 16.5 cm³CO₂/g. The degree of CO₂ sorption by both silicones indicates that their application in volumetric metrological systems for sorption analysis is not possible.

Keywords: CO₂ sorption, sorption capacity of silicones, CO₂ sorption kinetics of silicones