

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В БУТАДИЕНОВОЙ РЕЗИНЕ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 75 кбар

Кузовников М.А.^{1*}, Albers P.², Антонов В.Е.¹, Сахаров М.К.¹, Tkacz M.³

¹ИФТТ РАН, Черноголовка, ²AQura GmbH, Hanau, ³ICChF PAN, Warszawa

*kuz@issp.ac.ru

Введение. В работе исследована растворимость водорода при давлениях 8 и 75 кбар в бутадиеновой резине с различными наполнителями. Резиновые уплотнения уже многие десятилетия используются в установках для сжатия водорода до высоких давлений (см., например, [1]), однако вопрос о том, сколько газа они могут поглощать, ранее не изучался. Пять образцов, исследованных в данной работе, представляли собой промышленные резины. Все образцы содержали 3 вес.% ZnO и незначительное количество серы (далее “чистая резина”), но отличались друг от друга наполнителями:

№1 чистая резина+SiO₂

№2 чистая резина+SiO₂+силан

№3 чистая резина

№4 чистая резина+углеродная сажа

№5 чистая резина+углеродная сажа+силан

Чистая бутадиеновая резина представляла собой аморфную фазу, см. рис 1. После гидрирования резины при давлениях водорода до 75 кбар ее рентгенограмма не изменялась.

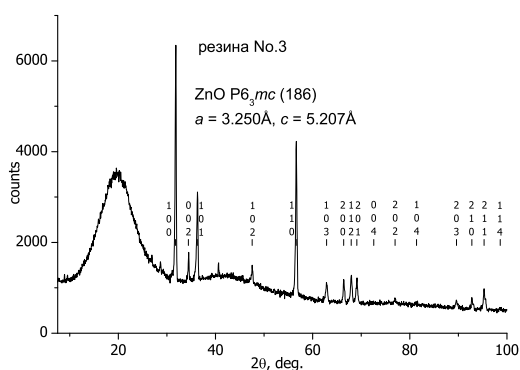


Рис. 1. Рентгенограмма чистой бутадиеновой резины. Все узкие дифракционные пики обусловлены примесью ZnO.

Экспериментальная методика. Схематическое изображение ячейки для гидрирования образцов приведено на рис 2. Образец в виде диска толщиной 1мм помещается в медную ампулу с внутренним диаметром 9мм и покрывается палладиевой фольгой толщиной 4мкм. Остальное место в ампуле заполняется порошком тригидрида алюминия. Капсула плотно закрывается медной крышкой, облуженной по краю галлием. При комнатной температуре галлий остается жидким, а при повышении температуры во время эксперимента он диффундирует в медь и образует сплавы Cu-Ga с термической устойчивостью, возрастающей по мере понижения концентрации

Ga в медной матрице. Как Cu, так и Ga практически непроницаемы для водорода, и описанный способ герметизации ампулы надежно предотвращает потери водорода в процессе эксперимента.

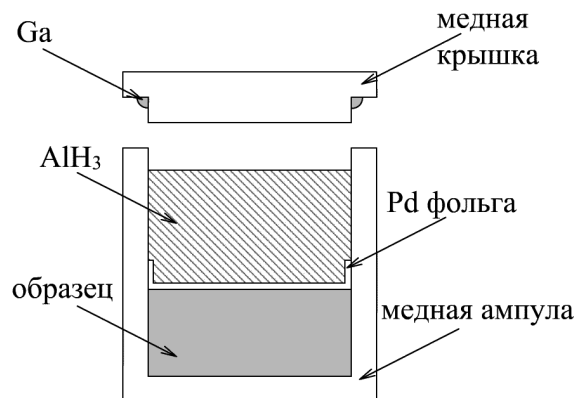


Рис. 2. Ячейка высокого давления с тригидридом алюминия в качестве источника водорода.

Собранные ячейки сжимаются до давления 1GPa в камере высокого давления типа “тороид”, нагреваются до 200°C на 15мин, чтобы разложить AlH₃ на Al и водород, после чего охлаждаются до требуемой температуры, сжимаются до требуемого давления и выдерживаются 10–20 часов. Водород, выделившийся из необратимо разложившегося AlH₃, проходит через палладиевую фольгу, изолирующую образец от химически активного Al, и реагирует с образцом.

Масса образца в наших экспериментах не превышала 200мг, а количество водорода, выделявшегося из AlH₃, было на уровне 25мг и составляло около 12вес.% по отношению к массе образца. Это с гарантией обеспечивало наличие избыточного газа H₂ в ампуле во время эксперимента. После того, как гидрирование образца заканчивалось, камера высокого давления охлаждалась до –145 или –175°C за 15мин. При этой температуре давление снижалось до атмосферного, ампулу извлекали из камеры и помещали в жидкий азот, из ампулы доставали образец и в дальнейшем хранили его в жидком азоте для предотвращения потери водорода.

Для того, чтобы определить термическую устойчивость и состав по водороду прогидрированного образца, от него в жидком азоте отламывали кусочек весом от 2 до 20 мг, и отогревали этот кусочек от температуры жидкого азота до 150–200°C в предварительно откачанном калиброванном объеме порядка 50см³ со средней скоростью около 20°C/мин, измеряя давление выде-

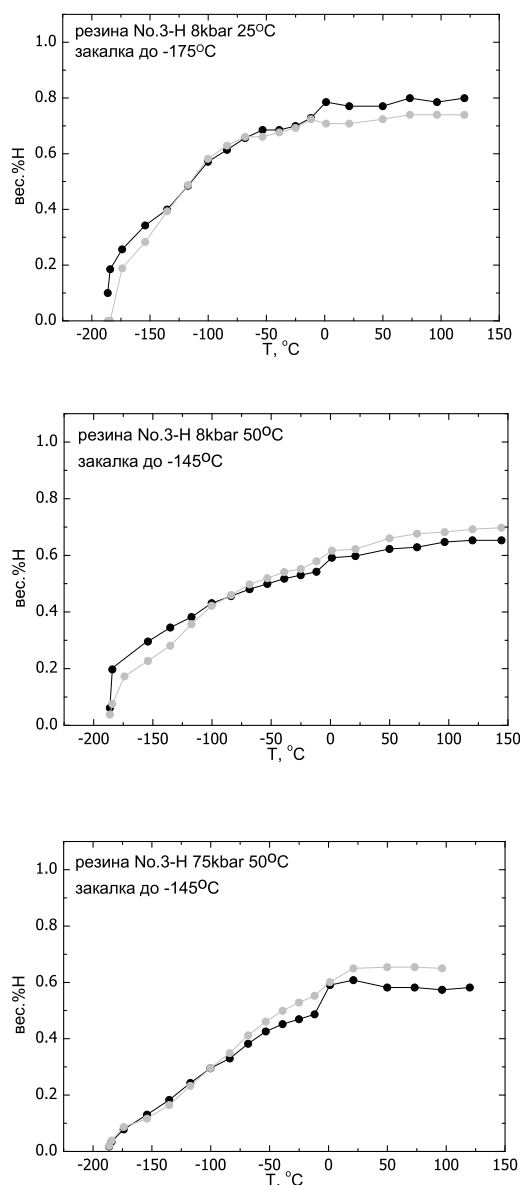


Рис. 3. Десорбция водорода из образцов резины No.3, прогидрированных под давлением 8 и 75кбар.

лившегося газа. Максимальное давление газа составляло от 3 до 30 мм Нг. Содержание водорода в образце рассчитывалось по давлению газа, который считался чистым молекулярным водородом. Типичные десорбционные зависимости приведены на рис. 3 и 4. Для проверки однородности образцов и воспроизводимости десорбционных зависимостей от каждого образца бралось и отдельно анализировалось по два кусочка.

Эксперименты показали, что содержание водорода в образцах заметно зависит от наполнителей и, в пределах погрешности измерений, не изменяется при увеличении давления гидрирования от

8 до 75 кбар. Наибольшее количество водорода – около 1.0 вес.% – содержалось в образце No.5, наименьшее – около 0.8 вес.% – в образце чистой

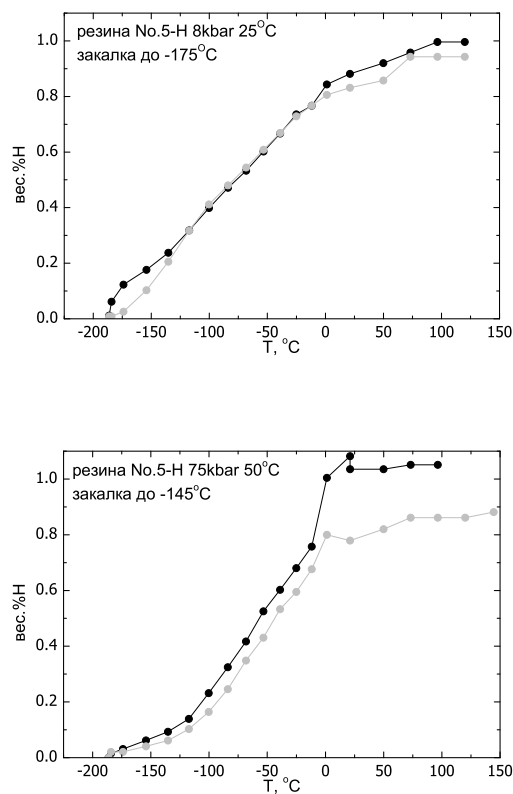


Рис. 4. Десорбция водорода из образцов резины No.5, прогидрированных под давлением 8 и 75кбар.

резины No.3.

Выделение водорода начиналось практически при температуре жидкого азота и, в основном, заканчивалось при нагреве до комнатной температуры. Поскольку выделение водорода начиналось уже при азотной температуре $\approx -196^\circ\text{C}$, а камера высокого давления охлаждалась только до -145 или -175°C , не исключено, что значительное количество водорода из прогидрированных образцов терялось в процессе снижения давления и разборки камеры. Вероятно, с потерями водорода связано то, что его содержание в образцах, закаленных под давлением до -175°C , было выше, чем в образцах, закаленных до -145°C .

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН “Исследование вещества в экстремальных условиях” и проекта РФФИ # 08-02-00846.

1. Baranowski B., Tkacz M., Bujnowski W. // Roczniki Chemii 1975. V. 49. P. 437.