

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 66.095.26

ОБЪЕМНЫЙ ДВУХМЕМБРАННЫЙ ДИЛАТОМЕТР

*Л. И. Сарынина, А. А. Антропов, В. В. Евреинов,
С. Г. Энтелис, А. К. Божков, Е. М. Бражников,
Е. К. Руссиян*

Объемная дилатометрия приобретает особое значение в связи с развитием полимерной химии и изучением свойств реакционных систем в процессе полимеризации. Обычно для исследования кинетики полимеризации используют объемные дилатометры, состоящие из реакционной ампулы и измерительного капилляра, заполненного мономером [1] или не взаимодействующей с ним инертной жидкостью [2]. Регистрация изменения объема ведется визуально или автоматически с использованием различных видов датчиков, применяемых в измерительной технике [3—9].

К недостаткам существующих дилатометров следует отнести трудность заполнения реакционной ампулы, контакт исследуемой системы с рабочей жидкостью и низкую точность измерения при исследовании в вязких средах вследствие возможного образования пустот и трещин.

В Институте химической физики АН СССР спроектирован и изготовлен объемный двухмембранный дилатометр (ДМД) [10], в котором контакт между измерительной частью и исследуемой системой осуществляется через две плотно прилегающие друг к другу гибкие мембранны, одна из которых герметизирует рабочую, а другая — измерительную части дилатометра, обеспечивая автономность реакционной ячейки. Для устранения трещин и пустот, которые могут возникать в ходе процесса, на мембранны измерительной части через рабочую жидкость подается избыточное давление.

Методика эксперимента

Описание дилатометра. Объемный дилатометр (рис. 1) состоит из реакционной ячейки 1 с внутренней полостью 2 в виде усеченного конуса, герметично замкнутой мемброй 3 с помощью гайки 4 и уплотняющей прокладки 5. Отверстие в верхней части конуса, предназначенное для заполнения ячейки исследуемой системой, закрыто пробкой 6.

Измерительный блок 7 представляет собой реостатный датчик, состоящий из корпуса 8 с внутренней полостью 9, которая со стороны реакционной ячейки герметизирована мемброй 10, и капилляра 11. В капилляре coaxialno натянута платиновая проволока 12; полость измерительного блока и капилляр после вакуумирования заполняли ртутью.

Изменение объема реакционной смеси передается измерительной части дилатометра через мембранны 3 и 10, положение которых меняет величину активного сопротивления, включенного в одно из плеч измерительного моста, и регистрирующий прибор автоматически записывает изменение объема. Установка начального уровня ртути в капилляре производится при помощи винтового механизма, связанного с сильфоном.

На рис. 2 приведена технологическая схема дилатометрической установки, позволяющей проводить исследования в нескольких дилатометрах и в широком диапазоне температур. Для уменьшения ошибок измерений, связанных с тепловым расширением

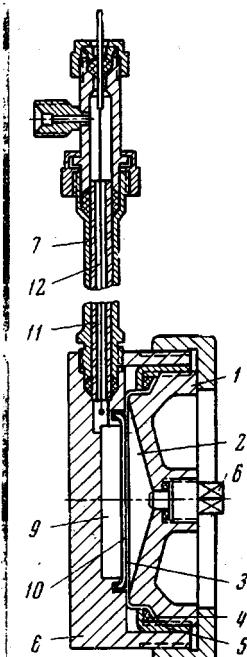


Рис. 1. Объемный двухмембранный дилатометр. Объяснения см. в тексте

нием материала дилатометра, ртути и исследуемой системы, а также с термостатированием и неизменением давления в измерительную схему может быть включен, в случае необходимости, компенсационный дилатометр. Общий вид дилатометрической установки представлен на рис. 3.

Основные технические данные прибора: 1) реакционная ячейка, нержавеющая сталь марки 1Х18Н9Т, объем 3,5 мл; 2) калиброванный капилляр, стеклянный, $d_{\text{внутр}} = 0,9-1,0 \text{ мм}$; 3) мембранные измерительной части — пермоловой, реакционной ячейки — фторопласт; толщина 0,1 мм; 4) давление рабочей жидкости на исследуемую систему до 2 кГ/см²; 5) точность термостатирования $\pm 0,1^\circ$, 6) абсолютная точность измерения $\pm 0,5 \text{ мм}^3$.

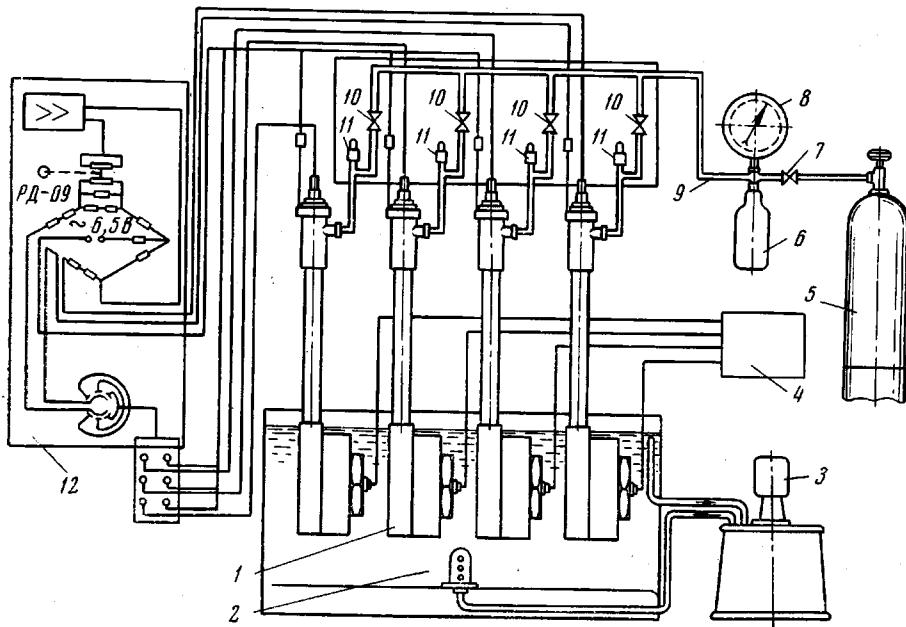


Рис. 2. Технологическая схема дилатометрической установки:

1 — ДМД; 2 — термостатирующий сосуд; 3 — термостат; 4 — ЭПП-09; 5 — баллон с инертным газом; 6 — рессивер; 7, 10 — вентили; 8 — манометр; 9 — линия подачи давления; 11 — спускной клапан; 12 — ЭМП-209МЗ

Калибровка дилатометра. Калибровку дилатометра проводили при различных давлениях на измерительную часть прибора и нескольких температурах. На рис. 4 и 5 приведена зависимость показания шкалы измерительного моста ЭМП-209МЗ от уровня ртути в капилляре, а следовательно, от изменения объема в ре-

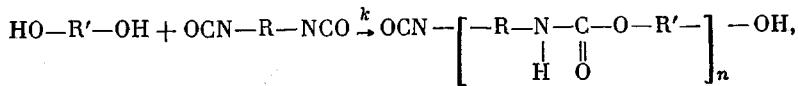
Таблица 1
Физико-химические свойства полизифидиолов

Среднечисловой молекулярный вес M_n^{OH}	Содержание OH-групп, %	Содержание COOH-групп, %	Вязкость при 25°, пуз
750	4,56	0,05	10,4
980	3,46	0,03	17,9

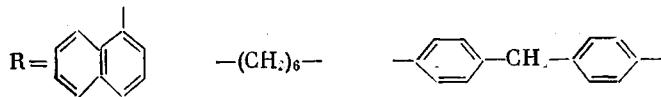
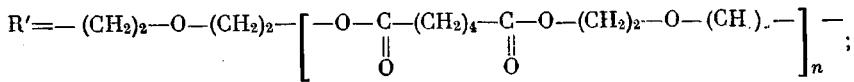
акционной ячейке. Как видно из рисунков, во всех случаях наблюдается линейная зависимость. Опытным путем определено, что при погружении снаряженного прибора в термостат он принимает заданную температуру через 2–3 мин., в зависимости от температуры термостата.

Изучение кинетики реакции дизицианатов с полимерными диолами на приборе ДМД. Нами исследовались реакции уретанообразования в массе при 50°. В качестве исходных компонентов использовали полидизиленгликольдицинаты (ПДЭГА) и изоцианаты, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1 и 2.

Схема реакции образования полиуретана:



где n — коэффициент полимеризации;



Наблюдаемое уменьшение объема в реакциях уретанообразования на основе олигомерных ПДЭГА ($M_n = 500-3000$) достигало 3-5% от первоначального объема реакционной смеси. Снаряжение реакционной ячейки и ее заполнение исследуемой системой проводили следующим образом: на специальном приспособлении вырубали мембрану (пленку из фторопласта), которую натягивали на основание конуса ячейки при помощи сконструированного устройства и герметически закрепляли с помощью гайки и уплотняющей прокладки. Заполнение реакционной ячейки, вставленной в обойму — ограничитель для предотвращения разрыва мембранны, — проводили на центрифуге в течение 10-15 сек. с полным удалением из нее газообразных примесей. После присоединения ячейки к измерительной части дилатометра и подачи постоянного давления на рабочую жидкость дилатометр погружали в термостат, устанавливали нуль прибора и в ходе реакции проводили автоматическую запись кинетической кривой. По окончании опыта избыточное давление с прибора снимали, реакционную ячейку отсоединяли от измерительной части, взвешивали и химическим методом [11] определяли завершенность реакции, величина которой необходима для расчета полной усадки. Типичная кинетическая кривая, полученная в результате опыта в координатах ΔD от времени, приведена на рис. 6. Исходные данные и порядок расчета изменения объема системы к моменту времени t , а также степени завершенности реакции α к этому моменту времени приведены в табл. 3. Константу скорости реакции для эквимолекулярных соотношений реагентов определяли графическим путем по уравнению реакции второго порядка (рис. 7):

$$1/c_t = 1/c_0 + kt.$$

где c_t — текущая концентрация изоцианата, $\text{г-экв}/\text{л}$; c_0 — начальная концентрация изоцианата, $\text{г-экв}/\text{л}$; t — время от начала реакции, мин., k — константа скорости, $\text{л-г-экв}/\text{мин.}$

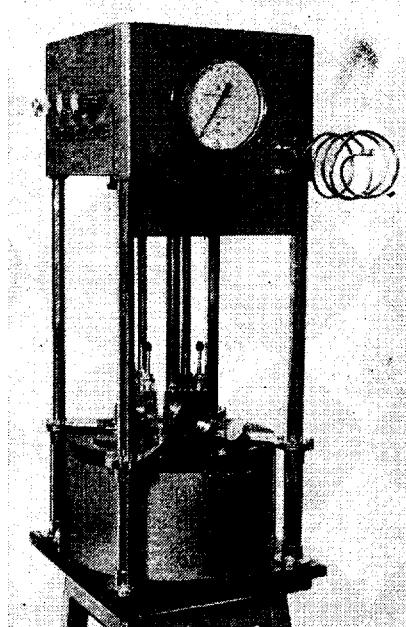


Рис. 3. Общий вид дилатометрической установки

Таблица 2

Физико-химические свойства изоцианатов

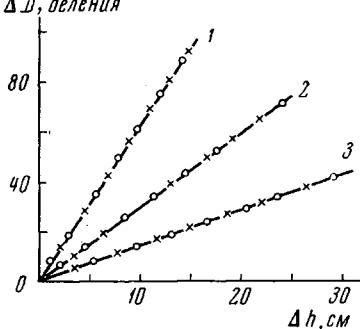
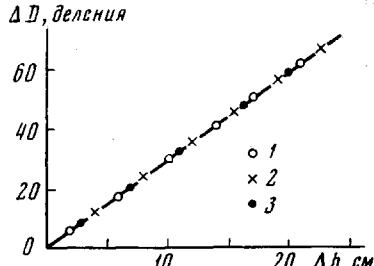
Изоцианат	Мол. вес	Содержание групп NCO, %	T. кип. °C/mm	n_D^{20}	σ_4^{20}
α-Нафтилизоцианат (α-НИЦ)	169,17	24,80	152/20	1,6338	1,1764
Гексаметилендиизоцианат (ГМДИЦ)	168,19	49,90	127/10	1,4530	1,0460
4,4'-Дифенилметандиизоцианат (4,4'-ДИЦ)	250,24	33,60	156—158/0,1	1,5906 *	1,1850 *

* Показатель преломления и удельный вес определены при 50°.

Таблица 3

Исходные данные и порядок расчета степени завершенности реакции во времени

Исходные данные	Время мин.	ΔD , делений	$\Delta v \cdot 10^3$, мл	α	c_t , г-экв/л
ПДЭГА (мол. вес 930) + ГМДИЦ ($c_{\text{ДИЦ}})_0 = (c_{\text{ПДЭГА}})_0 = 1,98 \text{ г-экв/л}$	5	6,0	12,30	0,12	1,74
	10	9,2	18,85	0,18	1,62
Начальный объем $v_0 = 3,57 \text{ мл}$ $\Delta v = 2,05; \Delta D 10^{-3} \text{ мл}, 50^\circ$	15	11,8	24,20	0,23	1,52
	20	13,3	27,30	0,26	1,46
	25	15,0	30,80	0,30	1,39
	30	16,9	34,60	0,33	1,31
	35	18,2	37,30	0,36	1,27
	40	20,3	41,60	0,40	1,19
	45	22,0	45,10	0,43	1,12
	50	23,3	47,80	0,46	1,07
	55	24,3	49,80	0,48	1,03
	60	25,0	51,20	0,49	1,01
	70	26,0	53,30	0,51	0,96
	80	27,2	55,80	0,54	0,92
	90	28,0	57,40	0,55	0,89
	110	28,8	59,20	0,57	0,85
	130	29,8	61,10	0,59	0,82
Усадка = 2,93% ($\alpha = 1$)	155	30,8	63,20	0,61	0,78

 $\Delta D, \text{деления}$ Рис. 4. Зависимость показания шкалы прибора от уровня ртути в капилляре ($d = 0,885 \text{ мм}$):1 — 5 ом, 2 — 17 ом, 3 — 300 ом,
× — атм. давл.; ○ — давление
 $2 \text{ кг}/\text{см}^2$ Рис. 5. Влияние температуры на зависимость $\Delta D - \Delta h$:

1 — 24, 2 — 50, 3 — 67°. Сопротивление — 17 ом

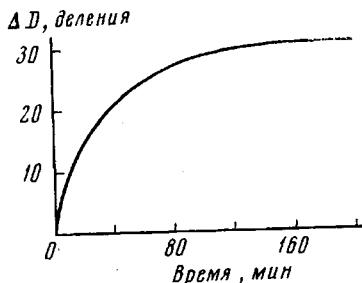
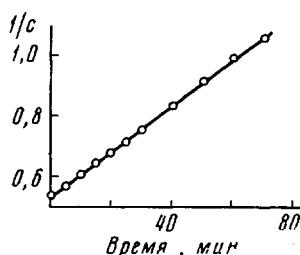
Рис. 6. Кинетическая кривая в координатах ΔD — времяРис. 7. Зависимость $1/c$ — время для реакции ГМДИЦ с ПДЭГА (мол. вес. 980) при NCO : OH = 1 и 50°

Таблица 4

Константы скорости реакции уретанообразования, полученные дилатометрическим и химическим методами ($\text{NCO:OH} = 1; 50^\circ\text{C}$)

M_n ПДЭГА	ИЦ	$(c_{\text{ИЦ}}), \text{ г-экв/л}$	Усадка ($\alpha = 1$), %	$k \cdot 10^3, \text{ л}\cdot\text{г-экв}/\text{мин}$	
				метод	
				дилатометрический	химический
750	α-НИЦ	2,19	3,80	6,0	6,9
750	α-НИЦ	2,19	4,25	5,7	
750	ГМДИЦ	2,54	2,74	7,1	
750	ГМДИЦ	2,54	2,80	7,5	7,3
750	4,4'-ДИЦ	2,39	2,85	13,3	
750	4,4'-ДИЦ	2,39	2,90	13,3	13,9
980	α-НИЦ	1,80	2,56	7,0	
980	α-НИЦ	1,80	2,79	6,8	7,2
980	ГМДИЦ	1,98	2,93	7,7	
980	ГМДИЦ	1,98	2,75	7,7	7,9
980	4,4'-ДИЦ	1,93	1,84	12,6	
980	4,4'-ДИЦ	1,93	2,35	13,0	13,9

Авторы выражают благодарность Л. В. Можжухиной и Н. П. Апухтиной за любезно предоставленные образцы полидиэтиленгликольдицианатов, которые были использованы при исследовании кинетики реакции уретанообразования на ДМД.

Выходы

1. Описан объемный двухмембранный дилатометр (ДМД) для изучения процессов, сопровождающихся изменением объема с автоматической регистрацией кинетической кривой.
2. Проведена калибровка ДМД и исследована кинетика реакции изоцианатов с полиэфирдиолами.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Starkweather, G. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 52, 4708, 1930.
2. G. V. Schulz, G. Hargorth, Makromolek. Chem., 1, 106, 1947.
3. В. Рябов, О. Г. Таракапов, Заводск. лаб., 23, 746, 1957.
4. Н. К. Ермилов, Б. Н. Егоров, И. М. Отченашенко, В. М. Неймарк, Заводск. лаб., 29, 1260, 1963.
5. В. Лышка, В. Чермак, К. Бакул, Chemické listy, 10, 58, 1964.
6. И. Эстрий, Заводск. лаб., 32, 368, 1966.
7. L. C. Rubens, R. E. Skocichdopol, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1487, 1965.
8. Н. Н. Творогов, Пласт. массы, 1968, № 7, 64.
9. А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 716, 1961.
10. Л. И. Сарынина, А. А. Антропов, В. В. Евреинов, С. Г. Энтелис, А. К. Божков, Е. М. Бражников, Е. К. Руссиян, Авт. свид., 216320, 1966 г.; Бюлл. изобретений, 1968, № 14.
11. H. E. Stagg, Analyst, 71, 557, 1946.

DOUBLE-MEMBRANE DILATOMETER

L. I. Sarynina, A. A. Antropov, V. V. Evreinov,
S. G. Entelis, A. K. Bozhkov, E. M. Brazhnikov,
E. K. Russian

Summary

Novel type of automatic dilatometer for studies of polymerization reaction has been described. Its application is demonstrated on the example of reaction of oligomeric polydiethyleneglycoleadlates with diisocyanates. Reproducibility of the results and the coincidence with the ones obtained with the other method have been shown. The accuracy of the technique has been estimated.