

В качестве иллюстрации возможностей данной установки при исследовании полимеризации была изучена радикальная фотополимеризация бензилметакрилата. В таблице приведены некоторые из полученных кинетических параметров радикальной полимеризации бензилметакрилата в сравнении с имеющимися литературными данными.

В работе использовали бензилметакрилат, полученный по методу [10] переэтерификацией метилметакрилата бензиловым спиртом; d_{20}^4 1,0420; n_D^{20} 1,5140. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты, трижды перекристаллизованный из метанола, т. пл. 103°; ингибитором служил 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил, свежеокисленный и трижды перекристаллизованный из хлороформа, т. пл. 132°.

Выводы

1. Сконструирована калориметрическая установка для исследования кинетики полимеризации в изотермических условиях, работающая на принципе «теплового моста», позволяющая проводить измерения длительных процессов в интервале температур 0—200°.

2. При исследовании радикальной полимеризации бензилметакрилата на этой установке получены экспериментальные данные, совпадающие с литературными.

Институт химии Уральского
научного центра АН СССР

Поступила в редакцию.
4 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 1, 1936, 1959.
- Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
- Г. В. Королев, Авт. свид. 137304, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 7, 48.
- Г. В. Королев, З. А. Карапетян, Пласт. массы, 1965, № 11, 51.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967, стр. 125.
- Г. П. Гладышев, К. П. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, изд-во «Наука», 1968, стр. 81, 107.
- М. Ш. Ягфаров, Ж. физ. химии, 43, 1620, 1969.
- М. Ш. Ягфаров, Авт. свид. 218486, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 17, 8.
- К. Yokota, M. Kani, Y. Ishii, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1325, 1968.
- I. Dvořák, Chem. průmysl., 8, 287, 1958.

ISOTHERMAL CALORIMETER FOR INVESTIGATION OF POLYMERIZATION PROCESSES

L. G. Surovtsev, M. A. Bulatov

Summary

An isothermal calorimeter for investigation of polymerization processes has been designed. It works on the «thermal bridge» principle and allows to measure lengthy heat releases occurring in the temperature range 0—200°. The sensitivity of the instrument depends on the geometric dimensions of the «thermal bridge» and the coefficient of amplification of the thermoelectric signal of the differential thermocouple by the amplifier.

УДК 541.64:543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

D. A. Иващенко, B. A. Кротов, O. Г. Талакин, E. B. Фукс

В последние годы значительно возрос интерес к изучению газопроницаемости полимерных пленок в связи с возможностью применения их для разделения газовых смесей. Параметрами, характеризующими процесс газопроницаемости, являются константы газопроницаемости Q , диффузии D и растворимости σ .

Из литературы [1, 2] известны различные методы определения Q , D и σ , из которых наиболее распространен манометрический метод. Недостатками этого метода

являются значительные погрешности (до 100%) измерения малых величин Q (порядка 10^{-10} — $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см}$ рт. ст.) и большие сложности исследования на одном приборе разных образцов пленок, отличающихся на несколько порядков по величинам констант газопроницаемости.

Применение масс-спектрометра в качестве анализатора дает возможность измерять константы газопроницаемости пленок одновременно по нескольким газам в широком диапазоне величин Q (от 10^{-12} до $10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см}$ рт. ст.) с погрешностью до 10%.

Нами сконструированы и изготовлены две малогабаритные приставки к масс-спектрометру. Первая дает возможность измерять коэффициенты проницаемости и диффузии, вторая — растворимости. Возможно измерение этих величин при различных температурах с использованием термостата или сосуда Дьюара с хладагентами.

Определение констант Q , D и σ по методу Дайнеса. Определение указанных констант производится на приставке, представленной на рисунке, а. Исследуемая пленка 2 зажимается с помощью фланцевого соединения 3 между двумя металлическими кольцеобразными выступами.

Исследуемый газ или смесь газов подается через вентиль 7 в камеру перед пленкой 6.

Давление газа перед пленкой измеряется с помощью образцового манометра 8. Для того чтобы предотвратить растяжение пленки под действием давления исследуемого газа, под пленкой помещается кружок из мелкопористого порополиэтилена 1. Для предотвращения натекания атмосферного воздуха между пленкой и металлическими выступами предусмотрен вакуумный шлюз 4, который вакуумируется с помощью форвакуумного насоса через вентиль 10. Газ из камеры перед пленкой откачивается форвакуумным насосом через вентиль 7. Откачка продиффундировавшего через пленку газа осуществляется высоковакуумным диффузионным насосом масс-спектрометра через вентиль 11.

Экспериментально снимается временная зависимость количества продиффундировавшего газа. За нулевой отчет принимается момент напуска газа в предварительно вакуумированную камеру 6. Газ, диффундирующий через пленку, всасывается в предварительно откаченный баллон напуска масс-спектрометра, и его количество замеряется.

Расчет Q проводили по формуле

$$Q = ql / spt,$$

где q — количество газа, продиффундированного через пленку за время t в стационарном режиме, $\text{n} \cdot \text{см}^3$; s — поверхность пленки, см^2 ; l — толщина пленки, см ; p — давление газа над пленкой, см рт. ст.

Расчет D производится по формуле

$$D = l^2 / 6\theta,$$

где θ — время задержки, сек. (время задержки определяется из временной зависимости количества продиффундированного газа).

σ рассчитывается по формуле

$$\sigma = Q / D$$

Прямой метод определения коэффициента растворимости. Приставка к масс-спектрометру для непосредственного определения коэффициента растворимости σ изображена на рисунке, б. Калибранный объем 1 заполняется мелко измельченным полимером. После откачки объема 1 и подводящих коммуникаций вентиль 4 закрывается и через вентиль 5 система заполняется исследуемым газом при определенном давлении, которое измеряется вакуумметром 7. После установления равновесия (время установления равновесия оценивали экспериментально по зависимости количества растворенного в полимере газа от времени) закрывается вентиль 3 и вакуумируются подводящие коммуникации. Затем газ, находящийся в объеме 1, засасывается в баллон напуска масс-спектрометра и количественно измеряется с помощью этого прибора.

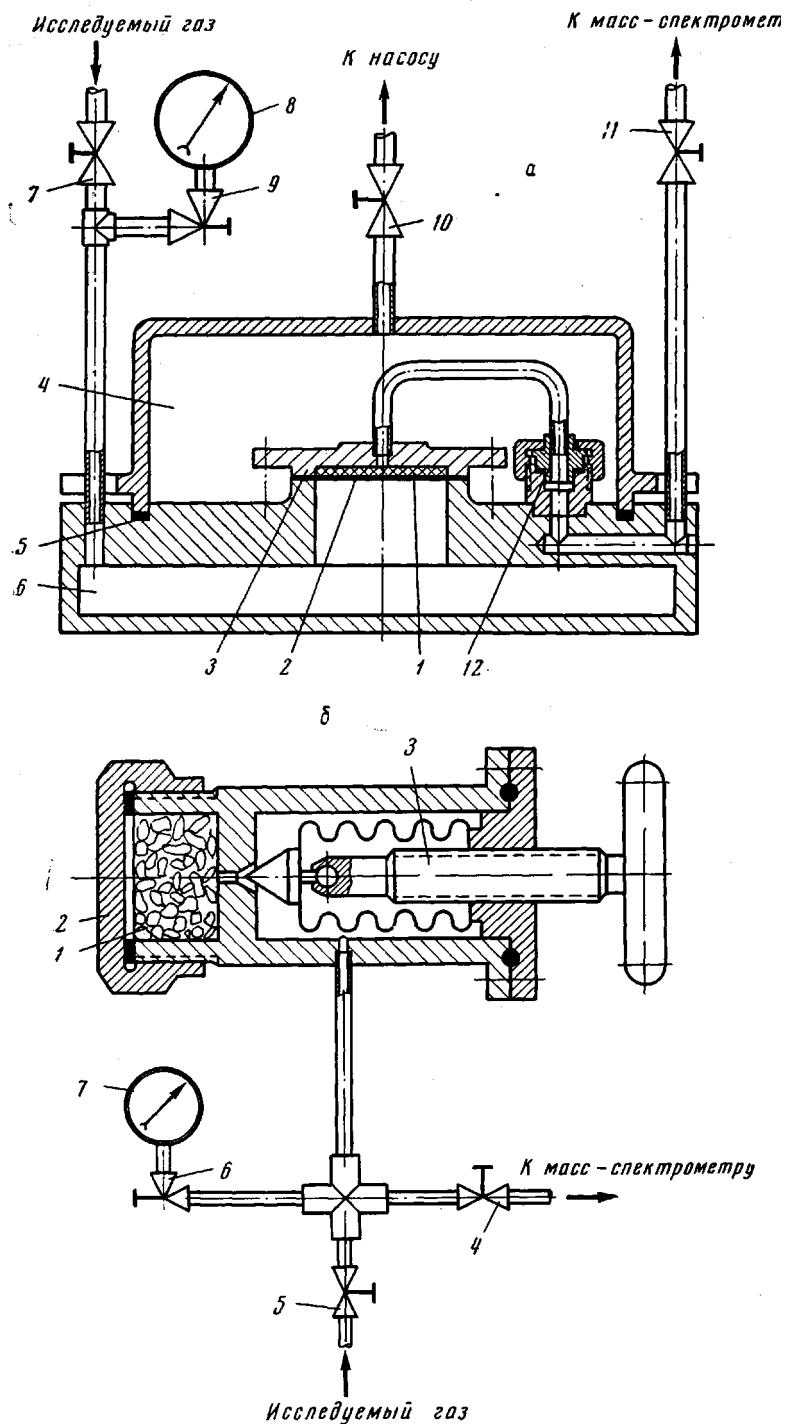
Коэффициент σ рассчитывается по формуле

$$\sigma = \frac{V - (V_{\text{ан}} - V_{\text{пл}}) \frac{p}{76}}{V_{\text{пл}} p},$$

где V — количество газа, отобранного из объема 1, измеренное масс-спектрометром, $\text{n} \cdot \text{см}^3$; $V_{\text{ан}}$ — аналитически калибранный объем 1, см^3 ; $V_{\text{пл}}$ — объем пленки, см^3 ; p — давление при определении коэффициента растворимости, см рт. ст.

Разработанная методика определения параметров процесса газопроницаемости с применением масс-спектрометра была опробована на образцах силиконового каучука СКТ.

Константы газопроницаемости, диффузии и растворимости определяли при давлении исследуемых газов, равном 1 ата, при 20° для пленок толщиной 1 мм.



Схемы приставок к масс-спектрометру для измерений Q , D и σ (а) и непосредственного определения σ (б):

а: 1 — пористая подложка; 2 — пленка; 3 — фланцевое уплотнение; 4 — вакуумный шлюз; 5 — фланцевое уплотнение фторопластовой прокладкой; 6 — камера перед пленкой; 7, 9—11 — вентили; 8 — образцовый манометр; 12 — разъем;

б: 1 — аналитический объем, заполненный полимером; 2 — гайка; 3 — сильфонный вентиль; 4—6 — вентили; 7 — образцовый вакуумметр

Константы газопроницаемости, коэффициенты диффузии и коэффициенты растворимости

Характеристика процесса газопроницаемости	Газ		
	N ₂	O ₂	CO ₂
$Q \cdot 10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{сек} \cdot \text{см}^2 \text{ рт. ст.}$	1,9	4,7	24
$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{сек}$	1,3	16	12
$\sigma \cdot 10^2, \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{см} \text{ рт. ст.}$			
Метод Дайнеса	0,15	0,29	2,0
Прямой метод	0,16	0,25	2,1

Измерение коэффициента растворимости проводили при давлении 50 мм рт. ст. при 20°. Объем исследуемого полимера составлял 3–3,5 см³, $V_{\text{ан}} = 4,93 \text{ см}^3$.

В таблице приведены результаты определения Q , D и σ по методу Дайнеса и результаты прямого определения σ . Полученные величины констант газопроницаемости согласуются с литературными данными [1, 2].

Ошибка измерений составляет 10–15%. Хорошее совпадение результатов определения коэффициента растворимости двумя независимыми методами позволяет сделать вывод о возможности применения этих методик для определения Q , D , σ .

Выводы

1. Разработан масс-спектрометрический метод измерения констант газопроницаемости, диффузии и растворимости газов в полимерных материалах. Сконструированы и изготовлены приставки к масс-спектрометру для измерения этих констант.

2. Методики апробированы на образцах силиконового каучука; погрешность измерения 10–15%.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт криогенного машиностроения

Поступила в редакцию
3 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер, Диссертация, 1967.
2. Э. Бэр, Конструкционные свойства пластмасс, изд-во «Химия», 1967.

MASS-SPECTROMETRIC METHOD FOR INVESTIGATION OF GAS PERMEABILITY OF POLYMER FILMS

D. A. Ivashchenko, V. A. Krotov, O. G. Talakin, E. V. Fuks

Summary

A mass-spectrometric method of measuring the gas permeability, diffusion and solubility constants in polymeric materials has been developed. The attachments to the mass-spectrometer for determination of the constants Q , D and σ have been designed. The measuring technique has been tested on silicone rubber samples. The values of the solubility coefficients determined by two independent methods coincide within the measurement error (10-15%), which confirms the reliability of the method suggested.