

Кислород, содержащий изотоп O^{18} , предварительно получали при электролизе тяжелокислородной воды (концентрация H_2O^{18} составляла 22%).

Полученные нами результаты показали, что при фотоокислении всех исследованных полимеров (в виде пленок толщиной 5–10 μm) наблюдается поглощение кислорода и выделение основных по количеству летучих продуктов деструкции – двуокиси углерода и воды. Ниже приведены данные по соотношению количеств двуокиси углерода, содержащей соответственно два атома из атмосферы (CO_2^{18}), один из атмосферы, второй полимерный ($CO^{18}O^{16}$) и, наконец, два полимерных атома кислорода (CO_2^{16}), а также соотношение меченой и немеченой воды. Специально проведенные опыты показали отсутствие изотопного обмена кислорода, двуокиси углерода и воды в газовой фазе. Расчет проведен с учетом «метки» исходного кислорода [5].

Из таблицы видно, что относительное количество CO_2^{18} составляет для алифатических полiamидов 52–55%, в то время как в случае ароматических – 26–30%. Внутримолекулярные же реакции для алифатических полiamидов в общем процессе разложения составляют лишь ~2%, в то время как для ароматических полимеров доля этих реакций более значительна. Об этом же свидетельствует и соотношение меченой и немеченой воды. Так, в результате окислительных реакций, протекающих в алифатических полiamидах, образуется 60–75% воды, в ароматических полимерах эта величина меньше почти в 2 раза. Полученные результаты свидетельствуют о большей склонности алифатических систем к взаимодействию с атмосферным кислородом. Аналогичные выводы можно сделать при обсчете данных, полученных Рудной и Праведниковым [6].

Таким образом, применение изотопа O^{18} позволяет определить вклад окислительных реакций в процессах фотоокисления полимеров.

Авторы призывают Я. С. Выгодскому за предоставление образцов 5 и 7, и А. Я. Черникову – образца 3.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
28 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2901, 1966.
2. L. C. Scala, W. M. Hickam, J. Appl. Polymer Sci., 9, 242, 1965.
3. Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, А. Б. Блюменфельд, Г. В. Дралюк, Пласт. массы, 1968, № 5, 42.
4. С. Р. Рафиков, С. Р. Сорокин, Сюй-Цзи-Цин, Высокомолек. соед., 3, 56, 1961.
5. Б. М. Коварская, Н. Г. Анненкова, В. В. Гурьянова, А. Б. Блюменфельд, Высокомолек. соед., A15, 2458, 1973.
6. Г. В. Рудная, А. Н. Праведников, Лакокрасочные материалы, 1972, № 3, 18.

УДК 541.64:533.15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА ГАЗОВ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ С ПОМОЩЬЮ ХРОМАТОГРАФА

В. В. Капанин, О. Б. Леманик, С. А. Рейтлингер

В работе рекомендуется применять газовые хроматографы для изучения коэффициентов диффузии и проницаемости газов через полимерные пленки. Предлагается оригинальная конструкция диффузионной ячейки; описана методика измерения; приведены величины коэффициентов диффузии и проницаемости для полистирина низкой плотности. Показано, что величины коэффициентов диффузии и проницаемости удовлетворительно совпадают с приведенными в литературе данными.

Для определения проницаемости низкомолекулярных веществ через полимерные пленки в настоящее время широко используются газовые хроматографы [1–4].

Перенос низкомолекулярных веществ через полимерные пленки характеризуется коэффициентами проницаемости, диффузии и растворимости. Для определения коэффициентов проницаемости и диффузии с помощью газового хроматографа рекомендуется диффузионная ячейка, схема которой представлена на рис. 1. Диффузионная ячейка состоит из двух камер, разделенных испытуемой пленкой. Нижняя камера включается в газовую систему хроматографа, верхняя заполняется исследуемой смесью газов. Коэффициент проницаемости P рассчитывается по формуле [5]

$$P = \frac{K \cdot l \cdot S}{A \cdot \tau \cdot p} \left(\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}} \right), \quad (1)$$

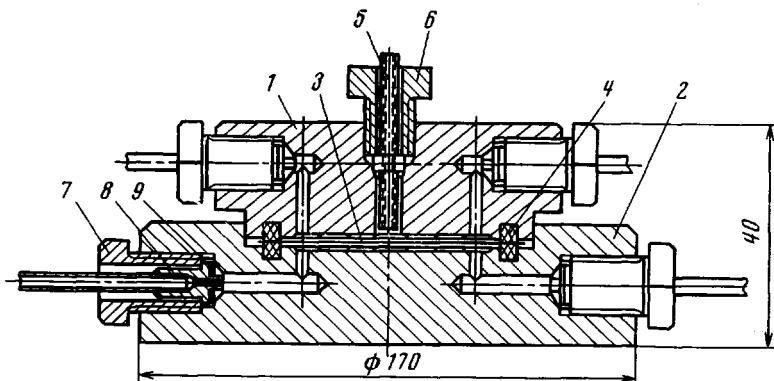


Рис. 1. Схема диффузионной ячейки для определения коэффициентов диффузии и проницаемости:

1 — верхняя камера, 2 — нижняя камера, 3 — испытуемая пленка, 4 — прокладки, 5 — вкладыш из фторопластика для ввода термопары, 6, 7 — уплотнительные гайки, 8 — трубка, 9 — прокладка

где K — коэффициент калибровки хроматографа, $\text{см}^3/\text{мм}^2$; l — толщина испытуемой пленки, см ; S — площадь пика на хроматограмме, мм^2 ; A — площадь испытуемой пленки, см^2 ; τ — время испытания, сек.; p — перепад парциального давления, атм.

В [6, 7] показано, что индукционный период (время запаздывания) в стационарной стадии переноса непосредственно связан с коэффициентом диффузии D простым соотношением

$$\tau_0 = l^2 / 6D, \quad (2)$$

где τ_0 — время запаздывания, сек., а l — толщина полимерной пленки, см.

Методика определения времени запаздывания на установке с хроматографом отличается от известных способов [8].

Для измерения времени запаздывания обе камеры диффузионной ячейки предварительно промывали газом-носителем. Отсутствие посторонних газов в нижней измерительной камере устанавливали с помощью регистратора хроматографа. Затем верхнюю камеру с помощью переключения крана (рис. 2) заполняли испытуемым газом или смесью газов. Отсчет времени проводили с момента переключения крана. Отбор пробы газа, прошедшего через пленку в измерительную камеру диффузионной ячейки, осуществляли через определенные промежутки времени. Измерение заканчивали после достижения стационарного состояния переноса газа через пленку (пики на хроматограмме сохраняют постоянную высоту) (рис. 3).

Время запаздывания определяется графически из зависимости $h=f(\tau)$ путем экстраполяции линейного участка на ось времени или путем вычислений по уравнению

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{\tau_1 - \tau}{\tau_2 - \tau}, \quad (3)$$

откуда

$$\tau = \frac{h_2 \tau_1 - h_1 \tau_2}{h_2 - h_1}, \quad (4)$$

где h_1 и h_2 — суммарная высота пиков на хроматограмме за время τ_1 и τ_2 соответственно, а τ — время запаздывания.

Время запаздывания зависит от скорости заполнения камеры диффузионной ячейки испытуемым газом или смесью газов. На рис. 4 приведена зависимость времени запаздывания от скорости заполнения камеры диффузионной ячейки исследуемым газом или смесью газов. Зависимость времени запаздывания от скорости газа, показанная на рис. 4, удовлетворительно описывается уравнением

$$\tau = \frac{K}{v} + \tau_0, \quad (5)$$

где τ — время запаздывания при скорости испытуемого газа v ; τ_0 — время запаздывания при $v \rightarrow \infty$, а K — коэффициент, зависящий от объема и формы измерительной камеры и длины соединительных трубок.

Коэффициент диффузии рассчитывается по (2), а коэффициент растворимости σ из соотношения

$$P = D\sigma \quad (6)$$

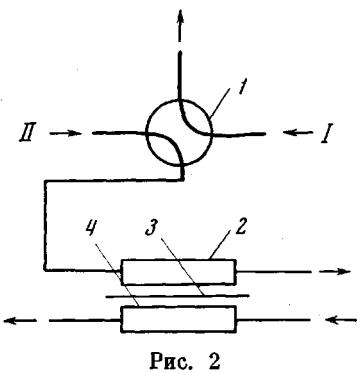


Рис. 2

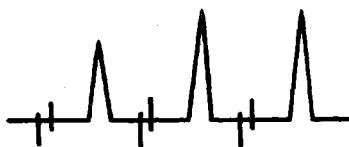


Рис. 3

Рис. 2. Схема поступления газов:

I — кран, 2 — верхняя камера диффузионной ячейки, 3 — образец пленки, 4 — нижняя (измерительная) камера диффузионной ячейки, включенная в газовую систему хроматографа через кран-дозатор; I — газ-носитель, II — исследуемый газ

Рис. 3. Зависимость высоты пиков на хроматограмме от времени
Рис. 4. Зависимость времени запаздывания от скорости исследуемого газа
при 20° (по He)

Установка с хроматографом позволяет определять в одном эксперименте коэффициенты проницаемости и диффузии одновременно для нескольких газов. Коэффициенты диффузии и проницаемости определяли для пленок из полиэтилена высокого давления и сравнивали с величинами, приведенными в [8, 9]. Значения коэффициен-

Сравнение значений D , P и σ^* для полиэтилена высокого давления с литературными данными

Газы	Экспериментальные данные			Лит. данные		
	$P_{20^\circ} \cdot 10^6$	$D_{20^\circ} \cdot 10^6$	$20^\circ \cdot 10^2$	$P_{20^\circ} \cdot 10^6$ по [8]	$D_{20^\circ} \cdot 10^6$ по [9]	$\sigma_{20^\circ} \cdot 10^2$
He	4,10	6,70	0,61	4,40	6,80	0,65
Ar	1,60	0,35	4,57	1,70	0,36	4,64
N ₂	0,71	0,32	2,22	0,75	0,33	2,28

* P , см³/см²сек·атм; D , см²/сек; σ , см³/см³·атм.

тов диффузии, проницаемости и растворимости приведены в таблице. Величины коэффициентов диффузии и проницаемости удовлетворительно совпадают с приведенными в литературе данными.

Поступила в редакцию
31 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Kunz, J. K. Cornwell, Tappi, 45, 583, 1962.
2. H. L. Fricke, Packag. Engng, 7, 51, 1962.
3. H. Niebergall, Kunststoffe, 58, 242, 1968.
4. G. M. Gautheret, Plast. mod. et elastomeres, 21, 107, 1969.
5. В. В. Кананин, С. А. Рейтлингер, О. Б. Леманик, Пласт. массы, 1972, № 1, 44.
6. H. A. Daynes, Proc. Roy. Soc. London, A97, 273, 1920.
7. R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 35, 628, 1939.
8. C. E. Rogers, Конструкционные свойства пластмасс, «Химия», 1967, стр. 193.
9. Diffusion in polymers, Ed. J. Crank, G. S. Park, London — New York, Acad. Press., 1968, p. 452.