

НКТС), можно построить, как показано на рис. 2, бинодальную кривую диаграммы состояния в системе полимер — растворитель.

Интерференционный микрометод открывает широкие возможности также для изучения кинетики фазовых превращений в области лабильных и метастабильных растворов и построения спинодальной кривой диаграммы состояния. Для этого процесс взаимодиффузии сначала проводят при таких условиях (либо при $T > \text{ВКТС}$, либо при $T < \text{НКТС}$), когда в зоне растворения возникает непрерывное поле концентраций стабильных растворов, охватывающих достаточно широкий диапазон составов бинарной системы. Переводя затем эту систему путем резкого изменения температуры в область фазового разделения, можно наблюдать последовательные этапы распада системы в различных областях концентраций (рис. 1), охватывающих все поле диаграммы состояния, включая метастабильные и лабильные растворы. Определяя φ_1 и φ_2 , устанавливающиеся в разные моменты времени вблизи фазовой границы, можно построить спинодальную кривую диаграммы состояния, определить положения бинодали, установить концентрационное положение границы, разделяющей область дисперсий разбавленных растворов полимера в концентрированных, и наоборот.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Зайт, Диффузия в металлах, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 195.
2. И. Б. Боровский, К. П. Гуров, И. Д. Макарчук, Ю. Э. Угасте, Процессы взаимной диффузии в сплавах, «Наука», 1973, стр. 330.
3. N. Peterson, R. Ogilvie, Trans. AIME, 218, 439, 1960.
4. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Сб. Научные труды МТИЛП, т. 30, 1964, стр. 207.
5. H. Granc, J. Park, Diffusion in Polymer, N. L. 1968.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
7. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.

УДК 541.64:539.127

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

В. Ф. Федонин, Т. М. Бершова, В. Е. Гуль

Создана лабораторная стендовая установка по определению проницаемости полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) через различные полимерные пленки, основанная на улавливании ПАУ тканевым и жидкостным фильтрами и последующим спектральным анализом по квазилинейчатым спектрам флуоресценции при низкой температуре. Установка позволяет производить исследования в диапазоне температур 293–423° К с погрешностью определения коэффициента проницаемости порядка 4%. Получены значения коэффициентов проницаемости антрацена для гидратцеллюлозной пленки в диапазоне температур 303–373° К.

Перенос полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) через полимерные пленки не нашел до последнего времени освещения в литературе. В то же время данные по этому вопросу весьма необходимы, учитывая, что некоторые из ПАУ канцерогенны [1, 2].

Существующие аппаратура и методики не позволяют определять проницаемость ПАУ через различные полимерные пленки [3, 4], ибо в этом случае необходима специфическая система улавливания продиффундировавших веществ, специальный метод количественного обнаружения и техника безопасности при работе с канцерогенными ПАУ. В связи с этим была создана стендовая лабораторная установка, схематически изображенная на рис. 1.

Установка состоит из изолированной вакуумной термокамеры 1, диффузионной ячейки мембранныго типа 2, вмонтированной в камере с исследуемым полимерным материалом, системы тканевых фильтров для улавливания аэрозольной фазы и пористого многоступенчатого жидкостного фильтра для улавливания газообразной фазы 3, баллона с инертным газом 4 (особо чистым азотом), предназначенный для подачи в оба фильтра проникающих через испытуемый образец веществ.

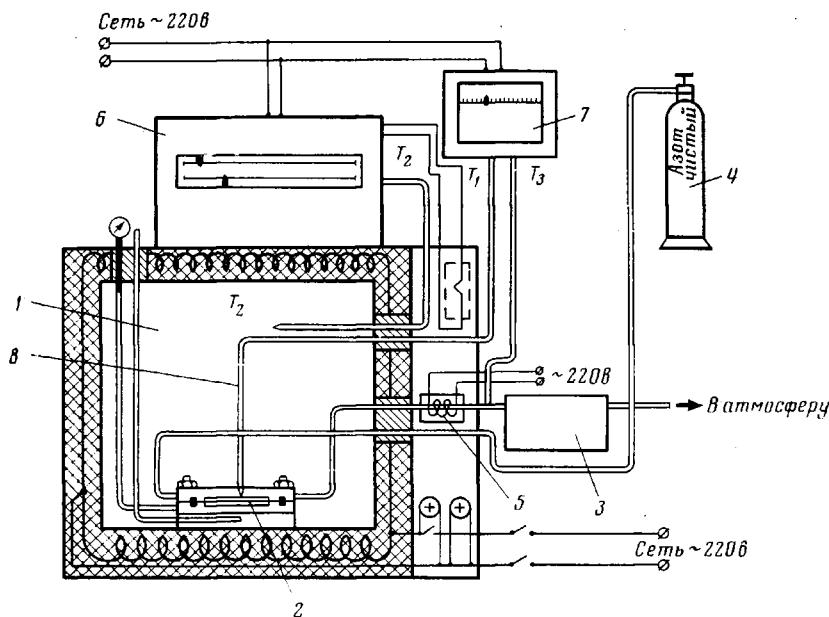


Рис. 1. Схема прибора для исследования полимерных материалов на проницаемость канцерогенными веществами

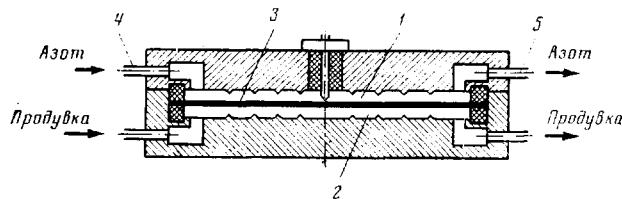


Рис. 2. Диффузионная ячейка мембранных типа

Фильтры снабжены нагревателями 5, служащими для устранения потерь за счет конденсации паров ПАУ на стенках фильтров и их соединений. Кроме того, прибор снабжен устройством для регулирования температуры в камере; устройство содержит электронный автоматический самопищущий потенциометр КСП-4 7 и электронный автоматический регулирующий показывающий потенциометр 6.

Ячейка (рис. 2) состоит из двух стальных камер 1 и 2, разделенных испытуемой пленкой 3. Рабочая поверхность пленки составляет 5278,34 мм², объем камеры 7917,51 мм³.

Для уплотнения соединений использованы фторопластовые прокладки. Температура в ячейке контролируется термопарой, спай которой контактирует с поверхностью исследуемой пленки. Камера имеет противолежащие отверстия: 4 – служит для подключения азота, а 5 – для соединения с фильтром. В установке применяется вакуумная термокамера, предохраняющая попадание канцерогенных веществ в окружающую среду в случае их утечки из ячейки.

Диффузия антрацена через гидратцеллюлозную пленку

T, °К	$\Delta Q \cdot 10^4$, г/час	$\tau \cdot 10^3$, сек	$P_1 \cdot 10^7$, атм	$P \cdot 10^3$, г·см/ сек·см ² ·атм
303	0,103	2,16	6,85	3,73
313	0,138	3,6	6,97	5,2
323	0,23	9,0	7,11	8,5
338	0,18	7,2	11	4,3
358	0,1	7,2	93	2,83

Для определения количества вещества, прошедшего через пленку, содержимое фильтров исследуется по методу квазилинейчатых спектров люминесценции при низкой температуре. Этот метод, предложенный Шпольским с сотр., является наиболее чувствительным и признанным в мировой практике для анализа на содержание ПАУ [5].

Установка позволяет определять перенос массы вещества Q , прошедшего через исследуемую пленку в течение времени t .

На рис. 3 представлена зависимость $Q=f(t)$ для диффузии антрацена через гидратцеллюлозную пленку при 338°K .

Коэффициент проницаемости рассчитывали по прямолинейному (стационарному) участку кривой по формуле [6]

$$P = \frac{\Delta Q l}{\Delta t S p_1},$$

где l — средняя толщина пленки, S — эффективная площадь пленки, ΔQ — количество вещества, переносимого за время Δt , на стационарной стадии процесса, p_1 — давление насыщенного пара исследуемого вещества в ячейке, определяемое по таблицам.

Ошибка предлагаемого метода оценки коэффициента проницаемости ПАУ через полимерные оболочки составляет не свыше 4%. Статистическую обработку данных проводили на ЭВМ «Мир-1».

На основании данных рис. 3 рассчитаны коэффициенты проницаемости в диапазоне температур 303 — 373°K (таблица).

Из приведенных данных следует, что коэффициент проницаемости для антрацена вначале растет с температурой, достигая максимума при 323°K , и затем начинает уменьшаться.

Возможно, что данный ход кривой обусловлен эффектом пластификации, так как движение полимерных сегментов в присутствии пластификатора менее заторможено.

Московский технологический институт мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
4 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Дикун, Н. Д. Красницкая, И. А. Шенуркова, О. П. Грецкая, И. В. Емшанова, И. И. Лапшин, Вопросы онкологии, 4, 67, 1969.
2. В. Ф. Федонин, Т. М. Бершова, В. В. Кузнецов, А. М. Медведев, Мясная индустрия, 8, 30, 1974.
3. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
4. В. В. Капанин, С. А. Рейтлингер, О. Б. Леманик, Пласт. массы, 1972, № 1, 44.
5. А. Я. Хесина, Л. М. Шабад, Заводск. лаб., 31, 25, 1965.
6. К. Роджерс, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.

УДК 541.64:539.199:532.72

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ РАСТВОРЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПО ДОПЛЕРОВСКОМУ УШИРЕНИЮ КОНТУРА РЭЛЕЕВСКОЙ ЛИНИИ РАССЕЯНИЯ

B. C. Сказка

Изучено спектральное распределение интенсивности рассеянного света. Показано, что из уширения релеевской линии рассеяния можно определить коэффициенты поступательной диффузии макромолекулы. Совпадение коэффициентов, определенных методом рассеянного света и на поляризационном диффузометре, хорошее.

В последние годы в связи с развитием лазерной техники и методов спектрографии световых биений [1] появилась возможность изучения спектрального распределения интенсивности света, рассеиваемого растворами полимеров J_{ω} . Теория, учитывающая динамику флуктуаций концентрации растворенного вещества во вре-

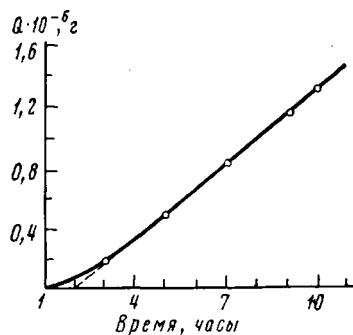


Рис. 3. Зависимость переноса антрацена через гидратцеллюлозную пленку при 338°K от времени