

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

## СОЕДИНЕНИЯ

1978

№ 4

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:542.77

#### СТАТИЧЕСКАЯ МАНOMETРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗМЕРЕНИЯ ГАЗОПОГЛОЩЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Белицкий М. М., Гольдберг В. М., Есенин В. Н.,  
Красоткина И. А.

Показано, что статическая манометрическая установка может быть использована для измерения скорости поглощения кислорода при термическом окислении полимеров.

Количественные измерения поглощения или выделения газа в различных реакциях обычно производятся на экспериментальных установках, основанных на двух принципах: 1) измерение давления в системе с постоянным объемом; 2) измерение объема в системе с постоянным давлением.

Как правило, определение количества поглощенного кислорода производится с помощью устройств, основанных на втором принципе [1, 2].

Регистрация изменения давления в системе с постоянным объемом [3, 4] значительно проще, однако получаемая информация о кинетике окисления невелика — определяется лишь период индукции реакции термоокисления полимеров [5, 6].

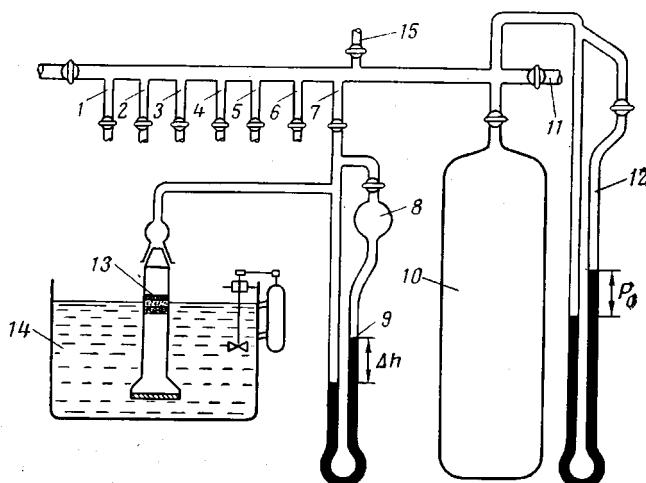


Рис. 1. Схема статической манометрической установки

В настоящей работе была предпринята попытка разработать теоретические и экспериментальные основы измерения скорости поглощения кислорода на установке, модифицированной по сравнению с описанной в [6].

К газораспределительной гребенке (рис. 1) объемом около  $200 \text{ см}^3$  присоединены два газовых баллона 10 объемом около пяти литров каждый, ртутный U-образный манометр 12, лампа вакууметра 15, отвод для набора газа 11 и семь измерительных ячеек 1-7. Каждая из ячеек представляет собой реакционный сосуд 13 — ампулу с поглотителем летучих продуктов — соединенный с дифференциальным манометром 9 с шариком 8. Все семь ампул помещаются в термостат 14, снабженный подъемным устройством.

Снижение давления в реакционном сосуде по сравнению с исходным  $P_0$  регистрируется дифференциальным манометром как  $\Delta h$ . В результате изменения уровня манометрической жидкости реакционный объем  $V$  уменьшается

$$\Delta V = \Delta h s / 2, \quad (1)$$

где  $s$  – сечение трубы, а «слепой» объем  $V_0$  увеличивается на ту же величину. При

этом давление в «слепом» конце понижается и становится  $P_0 \frac{V_0}{V_0 + \frac{\Delta h s}{2}}$ . Таким образом возникает разница между истинным перепадом давления  $\Delta P$  и измеряемым  $\Delta h^*$

$$\Delta P = \Delta h + P_0 - P \frac{V_0}{V_0 + \frac{\Delta h s}{2}} = \Delta h \left[ 1 + \frac{P_0 s}{2 \left( V_0 + \frac{\Delta h s}{2} \right)} \right] \approx \Delta h \left( 1 + \frac{P_0 s}{2 V_0} \right) \quad (2)$$

Изменение количества газа  $\Delta n = \frac{P_0 \Delta V + V \Delta P}{RT}$ , где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – средняя температура по всему реакционному объему.

Подставляя значения  $\Delta V$  из уравнения (1) и  $\Delta P$  из (2), окончательно имеем

$$\Delta n = \frac{\Delta h V}{RT} \left( 1 + \frac{P_0 s}{2 V_0} + \frac{P_0 s}{2 V} \right) \quad (3)$$

Так как  $s$ ,  $V$  и  $V_0 = \text{const}$ , а в условиях опыта и  $P_0$ ,  $T = \text{const}$ , коэффициент перехода от наблюдаемой величины  $\Delta h$  к необходимой для кинетического анализа  $\Delta n$  остается постоянным. Из выражений (2), (3) видно, что чувствительность установки увеличивается при использовании манометров из тонких трубок, с большим объемом «слепого» колена дифференциального манометра и при использовании более легких жидкостей в качестве манометрической. Мы вместо ртути применяли вакуумное масло ВМ-4 с  $d=0,824 \text{ g/cm}^3$ .

Выражение (3) показывает, что если известны геометрические параметры установки, то количество поглощенного газа  $\Delta n$  может быть вычислено по наблюдаемому изменению давления  $\Delta h$ . Из сопоставления выражений (2) и (3) видно, что коэффициент пропорциональности между  $\Delta n$  и  $\Delta h$  в значительной степени определяется отношением истинного и кажущегося перепада давления  $\Delta P / \Delta h$ , которое может быть найдено экспериментально.

Проводили следующий опыт: создавали определенное давление кислорода  $P_0$ , «слепые» колена манометров отсоединяли от гребенки, в которую затем добавляли или откачивали некоторое количество кислорода, так что истинный перепад давления  $\Delta P$  мог быть измерен с помощью ртутного манометра. Кажущиеся перепады давления  $\Delta h$  измеряли дифференциальными манометрами. Из рис. 2 видно, что зависимость  $\Delta h$  от  $\Delta P$  имеет линейный характер в соответствии с уравнением (2).

На рис. 3 показана зависимость угловых коэффициентов соответствующих прямых, отнесенных к отношению плотностей ртути и масла  $d_{\text{ртуть}}/d_{\text{масло}} = 16,5$ , от давления  $P_0$ . При невысоких давлениях линейный участок кривой отсекает на оси ординат единицу в полном соответствии с уравнением (2). Нарушение линейности в области более высоких давлений (400–600 torr) связано с тем, что с увеличением давления величина  $\Delta h s / 2$  в выражении (2) становится сравнимой с  $V_0$ . Величины  $s/2V_0$ , найденные экспериментально и рассчитанные на основе измерений объемов «слепых» концов манометров хорошо совпадают.

Следует отметить, что размеры дифференциальных манометров, так же как объемы реакционных сосудов, хотя и незначительно, но различаются между собой. Ошибки в определении  $\Delta n$  по  $\Delta h$  могут достигать 30–50%, поэтому необходимо точно знать объемы «слепых» колен манометров и реакционных сосудов. Для этого с помощью точно известного объема  $V_{\text{ст}}$  был предварительно определен объем газораспределительной гребенки  $V_{\text{гр}}$ . Определение проводили, как обычно принято, путем создания некоторого давления  $P$  в неизвестном объеме  $V_{\text{гр}}$ , затем присоединения к нему известного объема  $V_{\text{ст}}$  и измерения общего давления  $P_{\text{об}}$ . Тогда  $PV_{\text{гр}} = P_{\text{об}}(V_{\text{гр}} + V_{\text{ст}})$  и  $V_{\text{гр}} = (P_{\text{об}}V_{\text{ст}})/(P - P_{\text{об}})$ . Откуда

$$P - P_{\text{об}} = P_{\text{об}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{гр}}} \quad (4)$$

Согласно выражению (4) зависимость  $P - P_{\text{об}}$  от  $P_{\text{об}}$  должна быть линейной, а из углового коэффициента может быть вычислен неизвестный объем. На рис. 4 показан

\* При условии, что  $P$ ,  $\Delta P$  и  $\Delta h$  выражены в одинаковых единицах измерения.

на экспериментально наблюдавшаяся зависимость, которая хорошо аппроксимируется уравнением (4).

Средняя температура  $T$  для каждого опыта определялась двумя способами: 1) измерением увеличения давления после погружения ампул в термостат; 2) расчетом по величинам нагреваемой и холодной части реакционного объема.

Оба значения практически не отличаются. В нашей системе при температуре 200° в термостате средняя температура в ячейках была 320—343° К. Таким образом, для каждой ячейки может быть определен коэффициент пропорциональности между

Рис. 2. Зависимость кажущегося перепада давления  $\Delta h$  от истинного  $\Delta P$  при  $P_0=200$  тор

Рис. 3. Величина коэффициента  $\Delta P/\Delta h \cdot 16,5$  в зависимости от давления для трех произвольных манометров

Рис. 4. Зависимость перепада давления от давления в общей системе при определении объема газораспределительной гребенки

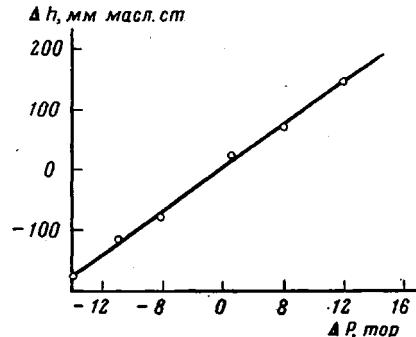


Рис. 2

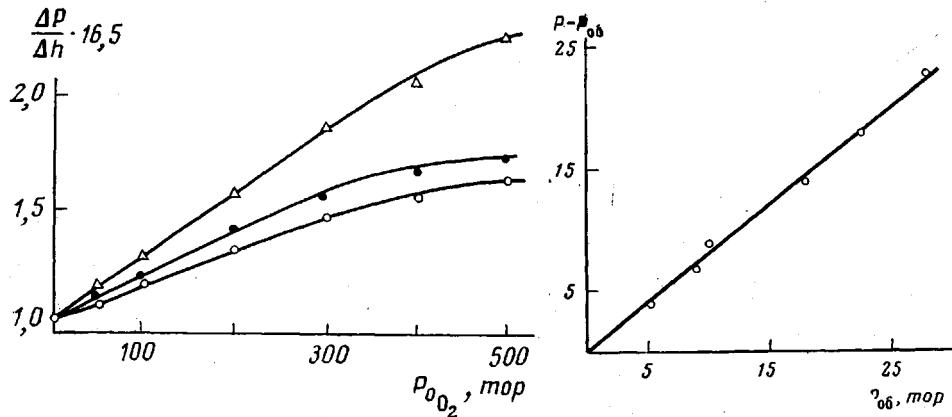


Рис. 3

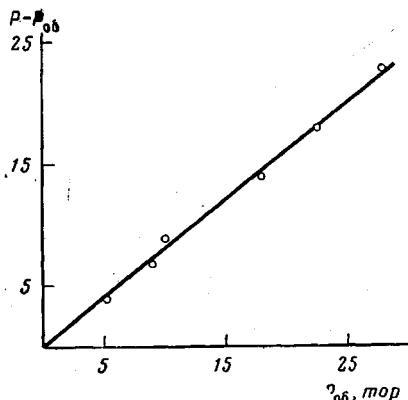


Рис. 4

наблюдаемым перепадом давления (мм масл. ст.) и соответствующим ему количеством поглощенного кислорода в молях (таблица).

Существенным препятствием при измерении кинетики поглощения газа таким способом является выделение летучих продуктов при термоокислительной деструкции. Как правило, от них освобождаются с помощью циркуляции газа и вымораживанием летучих [1]. В нашем случае эта проблема решается с помощью химического поглотителя, который состоит из окиси кальция, так как значительная часть летучих состоит из воды [7] и силикагеля для поглощения других газообразных продуктов. Специально поставленные опыты с небольшим количеством кислорода ( $P_0=10$  тор = 165 мм масл. ст.) показали, что остаточное давление, т. е. давление непоглощенных летучих продуктов, после того как весь кислород прореагирует, не превышает 3—4 мм масл. ст. Таким образом, ошибка, вносимая неполнотой поглощения не больше, чем 2—2,5%.

Вследствие медленной диффузии летучих продуктов к поглотителю, начальные участки кинетических кривых могут быть искажены. Однако оценка времени диффузии продуктов показывает, что при коэффициенте диффузии  $\sim 0,1 \text{ см}^2/\text{сек}$  [8] расстояние 5 см от полимера до поглотителя будет преодолеваться за время порядка одной минуты. Кроме того, в начале окисления выделение летучих весьма мало, поэтому маловероятно, чтобы соответствующая ошибка была велика.

Описанная модель установки является довольно чувствительной. Так, в опыте, где навеска полимера (ПС) составляла 200 мг,  $T=200^\circ$ ,  $P_0=200$  тор перепад давления в 1 мм масл. ст. соответствует поглощению  $1,5 \cdot 10^{-7}$  моль, т. е. может быть зарегистрировано поглощение одной молекулы кислорода на 8—10 молекул полимера ( $M_n=150\,000$ ).

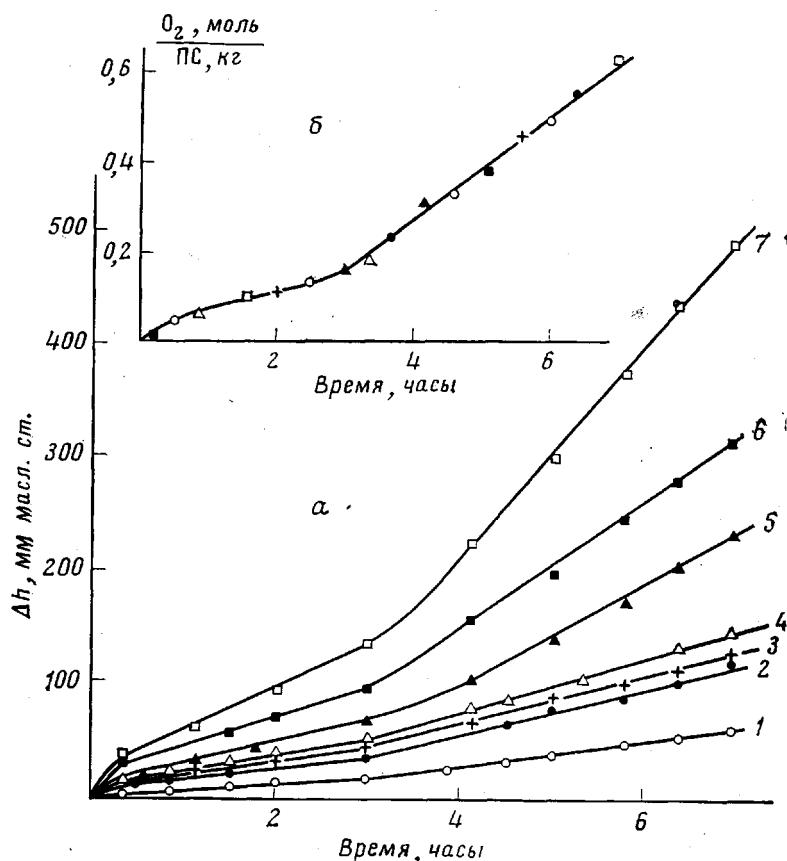


Рис. 5. Кинетика поглощения кислорода при окислении ПС ( $T=190^\circ$ ,  $P_{O_2}=200$  тор); навески образцов ПС 20 (1), 35 (2), 50 (3), 65 (4), 90 (5), 105 (6) и 125 мг (7) (а) и кинетика поглощения кислорода, отнесенное к единице веса ПС (б)

На рис. 5, а приведены кинетические кривые окисления различных навесок ПС, а на рис. 5, б — те же кривые, пересчитанные на поглощение молей  $O_2$  на килограмм полимера. Видно, что воспроизводимость между отдельными ячейками является удовлетворительной.

**Коэффициент пропорциональности между измеряемым перепадом давления  $\Delta h$  и количеством поглощенного кислорода**

( $s = 0,07 \text{ см}^2$ ,  $T = 190^\circ$ ,  $R = 1,02 \cdot 10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{мм масл. ст}/\text{моль} \cdot \text{град}$ )

$V_0, \text{ см}^3$	$V, \text{ см}^3$	10 <sup>7</sup> моль $O_2/\text{мм масл. ст. при } P_0, \text{ тор}$ *					
		50	100	200	300	400	500
29,7	29,3	1,048	1,230	1,516	1,811	2,009	2,286
30,0	27,9	1,004	1,204	1,492	1,786	1,989	2,262
29,7	29,5	1,125	1,337	1,770	2,212	2,484	2,908
27,5	31,0	1,161	1,331	1,883	2,352	2,701	3,049
28,2	28,6	1,103	1,270	1,805	2,261	2,603	2,943
29,5	27,3	1,015	1,254	1,596	1,864	2,165	2,558
35,1	28,6	0,996	1,151	1,511	1,772	2,009	2,230

\* При расчете по формуле (3)  $P_0$  выражается в сантиметрах высоты столба масла.

Таким образом, на модифицированной установке, обычно используемой для определения периодов индукции, можно проводить количественное изучение поглощения кислорода при термоокислительной деструкции полимеров одновременно в нескольких реакционных сосудах.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13 X 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, Б. А. Громов, А. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
2. Б. А. Громов, В. В. Едемская, Е. С. Торсунова, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.
3. D. Burk, R. T. Milher, Industr. and Engng Chem., 4, 3, 1932.
4. I. I. Perkins, Industri. and Engng Chem., 15, 61, 1943.
5. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Ладер, Высокомолек. соед., 1, 1969, 1959.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
7. В. М. Гольберг, М. М. Белицкий, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A17, 303, 1975.
8. Физический энциклопедический словарь, т. 1, «Советская энциклопедия», 1960, стр. 622.

---

### STATIC MANOMETRIC SYSTEM FOR QUANTITATIVE MEASUREMENT OF GAS ABSORPTION DURING THERMAL OXIDATION REACTIONS OF POLYMERS

*Belitskii M. M., Gol'dberg V. M., Esentn V. N.,  
Krasotkina I. A.*

#### Summary

It is shown that a static manometric system can be used for measuring the oxygen absorption rate during thermal oxidation of polymers.

---

УДК 541.64:539.2:681.142

### МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ЭВМ КОНФОРМАЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ И ИМИТАЦИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕТКИ

*Ельяшевич А. М.*

Предложен метод построения выборочного ансамбля конформаций решеточной модели полимерной сетки путем генерирования на ЭВМ цепи Маркова, в которой состояниями являются конформации сетки, и метод имитации процесса образования сетки в условиях, когда после возникновения каждого узла сетки происходит полная перестройка конформации сетки.

За последние годы широкое распространение получили методы исследования конформационных свойств макромолекул путем генерирования на ЭВМ ансамбля конформаций цепочек на пространственных решетках [1], причем в большинстве работ исследовалась линейные цепочки. Изучение конформаций полимерных сеток затруднено тем, что для вычисления конформационных характеристик необходимо проводить двойное усреднение: для сетки с определенным распределением (конфигураций) узлов – по ансамблю возможных конформаций, а затем по ансамблю сеток с различными конфигурациями узлов. Состав последнего ансамбля определяется условиями, в которых происходит образование сетки. В работе [2] исследованы конформационные свойства сетки, образованной в результате внутримолекулярного спшивания линейной макромолекулы, происходящего с такой скоростью, что за время, требуемое для полного завершения процесса спшивания, конформация спшиваемой цепи не успевает перестроиться. В работе [3] была проведена имитация на ЭВМ кинетики образования внутримолекулярной сетки, причем после образования каждой новой спшивки конформации участков цепей между узлами сетки изменялись, но сами узлы оставались неподвижными.