

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:536.4

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДЛЯ ДЕРИВАТОГРАФИИ
В РЕГУЛИРУЕМОЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЕ К ПИРОЛИЗУ ПОЛИМЕРОВ

Вальковский Д. Г. Коршак В. В.

Описано приспособление к дериватографу, позволяющее добиться строго регулируемой атмосферы при пиролизе, изолировать друг от друга исследуемое вещество и вещество сравнения, собирать жидкие продукты пиролиза и анализировать отходящие газообразные продукты.

Венгерские термовесы были в свое время пионерской разработкой [1-3].

Значительная часть находящихся в настоящее время в эксплуатации дериватографов обладает недостатком, не позволяющим работать в действительно инертной атмосфере, либо это осуществляется с большими трудностями при малой достоверности результатов. Другими словами, не всегда удается достичь одной и той же степени окисления продуктов пиролиза. Это затруднение объясняется конструктивными особенностями дериватографов, в которых обогреваемое пространство тиглей находится под кварцевым стаканом значительного объема и возможно попадание воздуха в рабочее пространство (подсос) через щели и отверстия в основании печи.

С другой стороны, то, что исследуемое вещество и вещество сравнения находятся в одном и том же замкнутом объеме под кварцевым стаканом, имеет свои преимущества и недостатки.

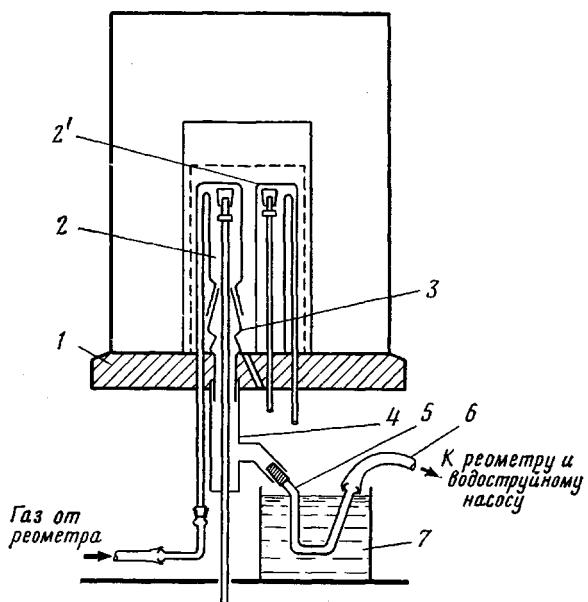


Рис. 1. Общая схема приспособления к дериватографу для работы в регулируемой газовой среде: 1 – основание печи, 2 – рабочая ячейка дериватографа, 2' – ячейка сравнения, 3 – кварцевая трубка, 4 – металлическая втулка, 5 – U-образная трубка, 6 – каучуковый шланг, 7 – водяная баня

Достоинство заключается в соблюдении строго идентичных условий (термических и газовых) для обоих веществ. Однако это накладывает и определенные ограничения на выбор круга веществ сравнения (эталонов), что представляется нам большим недостатком.

Мы использовали приспособление, показанное на рис. 1, в приложении к синтетическим и биополимерам. Это приспособление позволило работать в различных газовых средах, тщательно регулируемых и контролируемых. В зависимости от диапазона исследуемых температур приспособление выполнялось из кварца, стекла молибденового и т. п.

Приспособление заменяет стакан дериватографа и состоит из двух перевернутых пробирок с плоским дном (верхом). Одна пробирка предназначена для рабочего тигля (рабочей ячейки), другая — для ячейки сравнения (соответственно на рис. 1, позиции 2 и 2'). Пробирка 2' опирается открытой частью на основание печи 1. У обеих пробирок имеются параллельные им трубы для подачи одинаковых газов с одинаковой скоростью потока, которая регулируется любым известным способом,

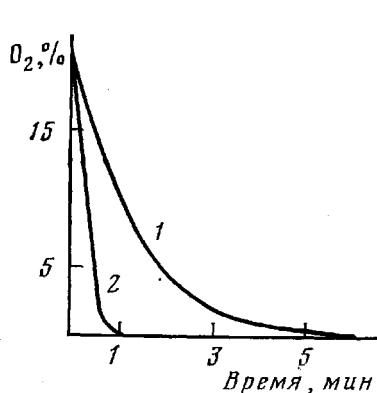


Рис. 2

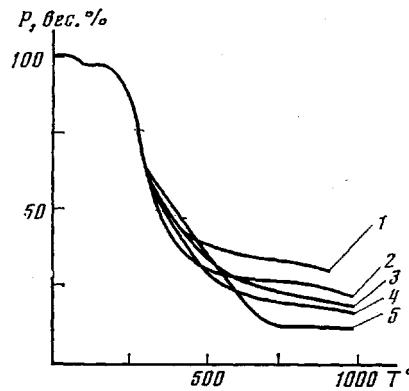


Рис. 3

Рис. 2. Ход кривых удаления воздуха из рабочего пространства дериватографа: 1 — из кварцевого стандартного стакана, 2 — из пробирок приспособления

Рис. 3. Ход кривых потери веса белка: 1 — после вакуумной тренировки образца, 2 — по предлагаемой методике, 3 — по методике, рекомендованной инструкцией к дериватографу, 4 — по методике ИНЭОС АН СССР, 5 — с продувкой образца воздухом (25 мл/мин)

а контролируется реометрами или расходомерами. Каждая пробирка имеет малый объем (~5 мл) в отличие от значительно большего объема стандартного кварцевого стакана дериватографа (~370 мл). Рабочая пробирка заканчивается нормальным шлифом (НШ 19) и опирается на втулку 3, пропущенную через основание печи 1. Втулка не касается термопары, закрепленной на весах дериватографа, тем самым обеспечивается свободный ход рабочей термопары.

Верхнюю часть металлической втулки 4, ведущей от рабочей ячейки к весам, на участке под основанием печи изолировали асбестом и снабжали обогреваемой спиралью, которую подключали к лабораторному автотрансформатору и проводили соответствующую калибровку по температуре с помощью переносной термопары. Таким образом избегали конденсации летучих продуктов в металлической втулке 4.

В боковой отросток металлической втулки вставляли на шлифе U-образную трубку 5 для сбора жидких летучих продуктов. Эта трубка на другом своем конце имела оливку для надевания резинового шланга 6, ведущего к измерителю скорости потока и за ним — к водоструйному насосу.

U-образную трубку помещали в водянную баню 7. Скорость отсоса газов регулировали с таким расчетом, чтобы это не сказывалось на показаниях термовесов и в то же время обеспечило возможность отбора газовых проб, прокалывая каучук микрошиприцем.

Преимущество приспособления перед стандартным стаканом заключается в большом сокращении объема, окружающего образец и ячейку сравнения. Это позволяет довольно быстро вытеснить окружающий ячейку воздух и легко поддерживать регулируемую атмосферу ячеек, что обеспечивает надежность продувки пространства ячеек с обеспечением равновесной десорбции воздуха и содержащихся в нем веществ. На рис. 2 приведен ход кривых удаления воздуха (продувки образца), показывающий преимущества обсуждаемого приспособления по сравнению с кварцевым стаканом, приближающие его к устройствам для вакуумной тренировки образцов (т. е. вакуумирования с последующим напуском определенного газа).

Другое преимущество заключается в том, что разделение рабочего пространства ячеек позволяет использовать практически любое желаемое вещество в качестве эталона, поскольку вещества, выделяющиеся при термической обработке исследуемого образца, не будут взаимодействовать с эталонным соединением и искажать истинную картину происходящих процессов. Это особенно существенно, на наш взгляд, при исследовании полимеров.

Проведено сравнение хода кривых потери веса белка [4] (кривых ТГА (рис. 3)) включая опыт дериватографического исследования, принятый в ИНЭОС АН СССР за стандартный, а именно пиролиз на воздухе без продувки рабочего пространства дериватографической печи, опыт с кварцевым стаканом и продувкой стакана печи инертными газами (азот, гелий), т. е. по методике, рекомендованной инструкцией по работе на дериватографе, и опыт с предлагаемым приспособлением из двух пробирок, которые продували в ходе пиролиза инертным газом. Как видно из рис. 3, ход кривых вначале (при низких температурах) идентичен во всех случаях, но затем кривые расходятся. Для сравнения приводится кривая динамического ТГА, снятая на электронных термовесах В-60 фирмы «Setaram» в токе аргона при скорости подъема температуры 5 град/мин, где предварительно проводилась вакуумная тренировка образца.

Аналогичные результаты получены на синтетических полимерах (ПЭТФ, полиприлат).

Приспособление позволило: а) добиться указанного выше режима максимально возможной продувки образцов; б) работать в регулируемой по составу газовой среде; в) регулировать скорость потока газа; г) работать на воздухе с регулируемой скоростью его подачи, в атмосфере инертного газа, а также с различными газовыми смесями; д) накапливать, а затем анализировать жидкие летучие продукты пиролиза; е) анализировать состав отходящих газов.

К недостаткам приспособления можно отнести некоторую трудоемкость подгонки приспособления «по месту», необходимость тщательного подбора строго одинаковой скорости потока газа в ячейках рабочей и сравнения, возможное искажение результатов анализа жидких летучих продуктов за счет подсоса воздуха через открытую часть металлической втулки и его протекания по U-образной трубке, если только скорость отсоса выбрана неверно, а продукты пиролиза реагируют с кислородом или (и) влагой воздуха. То же самое можно сказать о газообразных продуктах. Указанные недостатки связаны с конструктивными особенностями дериватографа.

В ИНХС АН СССР работает показанная на рис. 1 установка, включающая только две пробирки, без улавливания и без анализа жидких и газообразных продуктов пиролиза.

Данная работа предшествует специальной статье, где будут изложены результаты исследований с использованием описанного приспособления.

В заключение выражаем глубокую признательность Н. А. Нечитайло и П. И. Санину за помощь в данной разработке. Благодарим также Н. С. Быкову и В. И. Захарова за изготовление и подгонку по месту деталей приспособления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Erdey L., Paulik F., Paulik J. Nature, 1954, № 174, p. 885.
2. Erdey L., Paulik F., Paulik J. Acta Chim. Hung., 1956, v. 10, № 1, p. 6.
3. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Magyar szab., 1956, № 145, p. 369.
4. Рогожин С. В., Мамцис А. М., Вальковский Д. Г. Прикл. биохимия и микробиология, 1974, т. 10, № 6, с. 841.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
31.III.1983

APPLICATION OF DEVICE FOR DERIVATOGRAPHY IN REGULATED GASEOUS MEDIUM TO PYROLYSIS OF POLYMERS

Val'kovskii D. G., Korshak V. V.

Summary

The device to a derivatograph permitting to attain the exactly regulated atmosphere during pyrolysis, to isolate the compound under study and compound of comparison, to collect the liquid volatile products of pyrolysis and to analyse the evolving gaseous products is described.