ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том I *1959* *№ 9*

ТЕРМОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

I. ОСНОВЫ МЕТОДА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин

Полимеризация представляет собой экзотермический процесс. Превращение каждой молекулы мономера сопровождается выделением энергии (теплота полимеризации), равной разности между энергией образования двух связей C—C и энергией разрыва двойной связи C=C; величина теплоты полимеризации зависит от характера мономера и колеблется обычно в интервале 13—22 *ккал/моль* [1]. Таким образом, о скорости превращения мономера в полимер можно судить по скорости тепловыделения в реакционной системе, равной произведению скорости реакции (w) на теплоту полимеризации (Q).

Так называемая термометрическая методика измерения скоростей экзотермических реакций основана на измерении скорости тепловыделения в реагирующей системе при помощи регистрации саморазогрева (ΔT) реакционной смеси.

Термометрия как метод изучения кинетики полимеризации обладает несомненными преимуществами по сравнению с другими методами. Во-первых, она, в отличие от дилатометрии, рефрактометрии и вискозиметрии, применима на любых, сколь угодно глубоких стадиях превращения. Во-вторых, она значительно проще других физических методик, таких, как спектрофотометрия, метод диэлектрических потерь и т. д. В-третьих, в отличие от ряда специфических методик (диамагнитная восприимчивость, электропроводность), термометрия является универсальной методикой. В-четвертых, она отличается чрезвычайной быстротой: каждое измерение требует лишь нескольких минут, а не часов, как это имеет место при использовании другой универсальной методики — гравиметрической.

Однако, несмотря на столь явные достоинства термометрии, описанные в литературе кинетические результаты, полученные при помощи термометрической методики, за редким исключением (нестационарные процессы: фотохимические или радиационнохимические в условиях периодического прекращения и возобновления облучения), являются полуколичественными, а иногда даже лишь иллюстративными [2—4], совершенно не пригодными для вычислений, и применяются лишь для сравнительной характеристики тех или иных мономерных или инициирующих систем.

Цель настоящей работы — детальное рассмотрение условий, при которых термометрические результаты представляют количественный интерес, а также разработка высокочувствительной, простой и удобной в обращении экспериментальной установки для термометрических измерений.

Экспериментальная установка для термометрических измерений

В качестве термодатчика было использовано малоинерционное микротермосопротивление МТ-54 конструкции Карманова[1]; регистрирующим

[1] Интервал измерения температуры от —70 до +150°; сопротивление при 0° 3900 Ω, температурный коэффициент сопротивления ~3%/градус; изготовлено в экспериментально-производственных мастерских Ленинградского агрофизического института.

устройством служил самопишущий мост МС-1. Поскольку мост рассчитан лишь на вполне определенные термодатчики (термометры сопротивления), интервал изменения сопротивления которых не совпадает с таковым для МТ-54, была произведена некоторая переделка самописца. Сопротивление r_3 (рис. 1) было заменено переменным сопротивлением

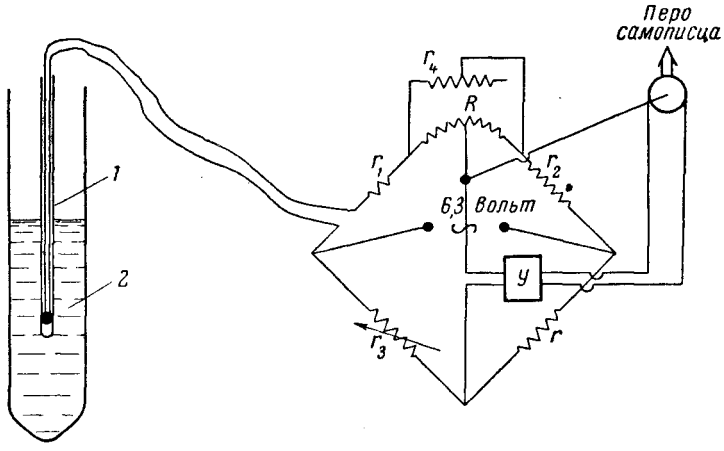

Рис. 1. Схема термометрической установки

1 — капилляр с термистором; *2* — реакционный сосуд с реагирующей системой; r, r_1, r_2, r_3 — плечевые сопротивления моста; R — реохорд, приводимый в движение реверсивным двигателем; r_4 — шунтовое сопротивление; *У* — усилитель, через который ток разбаланса подается на реверсивный двигатель

(0—5000 Ω), что сделало возможным перемещение нуля шкалы: кроме того, реохорд R был зашунтирован переменным сопротивлением r_4 (0—1000 Ω), что позволило варьировать масштаб шкалы. При измерениях микротермистор МТ-54 вводили в капилляр *1* (диаметром 1,5 *мм*), расположенный вдоль оси цилиндрического реакционного сосуда *2* (рис. 1).

Обсчет термометрических данных

Измеряемой величиной при изучении кинетики экзотермических реакций термометрическим методом является температура разогрева T в зоне химического превращения — функция как скорости тепловыделения (q) в реакционной среде, так и условий теплоотвода из зоны реакции, определяемых теплоемкостью и теплопроводностью смеси и геометрией реакционного сосуда.

В конечном счете задачей экспериментатора является получение зависимости $q = f(t)$ по определяемой из опыта зависимости $T = G(t)$.

Если в результате реакции в единицу времени в единице объема выделяется q *кал* тепла, то распределение температуры по объему реакции определится уравнением теплопроводности с источником q. Для бесконечного цилиндра уравнение имеет вид:

$$\rho \cdot c \frac{dT}{dt} = \lambda \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) + q(t), \qquad (1)$$

где ρ — плотность; c — теплоемкость; λ — коэффициент теплопроводности среды.

Уравнение (1) просто решается при помощи преобразования Лапласа. Обозначив

$$z = \int_0^\infty e^{-pt} \cdot T dt \quad \text{и} \quad \bar{q}(p) = \int_0^\infty q(t) e^{-pt} dt$$

и интегрируя уравнение (1), умноженное на e^{-pt}, в пределах $0 < t < \infty$, получим преобразованное уравнение:

$$\rho c p \bar{z} = \lambda \left(\frac{d^2 z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dz}{dr} \right) + \bar{q}(t). \tag{2}$$

Решением последнего, удовлетворяющим условию симметричности по $z\, dz/dt = 0$ при $r = 0$, является нулевая функция Бесселя 1-го рода от чисто мнимого аргумента

$$z = \bar{q} I_0 \left(\sqrt{\frac{\rho c}{\lambda}}\, p \cdot r \right) + \frac{\bar{q}(p)}{p \rho c}.$$

Из условия термостатирования: $z = 0$ при $r = r_0$ (r_0 — радиус цилиндра) определим постоянную q. Тогда окончательное решение примет вид:

$$z = \frac{\bar{q}(p)}{p \rho c} \cdot \frac{I_0 (r_0 \sqrt{(\rho c / \lambda) p}) - I_0 (r \sqrt{(\rho c / \lambda)\, p})}{I_0 (r_0 \sqrt{(\rho c / \lambda)\, p})}. \tag{3}$$

Нас интересует значение T в центре цилиндра. Полагая в (3) $r = 0$, получим:

$$z_{\text{центр}} = \frac{\bar{q}(p)}{p \rho c} = \frac{I_0 (r_0 \sqrt{(\rho c/\lambda)\, p}) - 1}{I_0 (r_0 \sqrt{(\rho c/\lambda)\, p})}. \tag{4}$$

Перейдя к оригиналам в (4), можно получить зависимость температуры в центре сосуда от времени, если известна зависимость q от времени. Нас интересует обратная задача: найти зависимость $q(t)$, если известна $T(t)$. В этих целях произведем разложение в уравнении (4) I_0 в ряд при $(\rho c/\lambda)\, p r_0^2 < 1$, что соответствует времени $t < t_p \simeq (\rho c/\lambda)\, r_0^2$ (экспериментальная величина t_p равна нескольким минутам). Проводя разложение, получим:

$$z + \frac{\rho c}{4\lambda} r_0^2 r = q(p) \frac{r_0^2}{4\lambda}$$

и, переводя последнее соотношение в оригиналы, получим уравнение, связывающее T в центре сосуда с q в регулярном тепловом режиме:

$$T + \frac{\rho c}{4\lambda} r_0^2 \frac{dT}{dt} = q(t) \frac{r_0^2}{4\lambda},$$

или

$$q(t) = \frac{4\lambda}{r_0^2} \left(T + \frac{r_0^2}{4} t_p \frac{dT}{dt} \right). \tag{5}$$

Соотношение (5) позволяет по полученной термометрической кривой построить зависимость q от времени. Если тепловой эффект реакции Q не меняется со временем, то зависимость $q(t)$ определяет зависимость скорости реакции и от времени, поскольку

$$q(t) = Q \cdot w(t)$$

а) Изотермический процесс. Из уравнения (5) следует, что при $T \gg (\rho c / 4\lambda)\, r_0^2 (dT / dt)$, т. е. в случае мало меняющейся со временем термометрической кривой

$$q(t) = 4\lambda / r_0^2 \cdot T \tag{6}$$

и скорость реакции определяется величиной разогрева T.

б) Адиабатический процесс. В том случае, когда термометрическая кривая сильно зависит от времени, может оказаться, что

$$T < (\rho c/\lambda)\, r_0^2\, (dT/dt),$$

и скорость тепловыделения, а следовательно, и скорость реакции определяется соотношением

$$q\,(t) \simeq \rho c \frac{dT}{dt}\,. \tag{7}$$

В этом случае накапливающееся в результате реакции тепло не успевает заметно рассеиваться и реакция, следовательно, протекает в адиабатических условиях.

Таким образом, соотношение

$$T \gtrless \frac{\rho c}{4\lambda}\, r_0{}^2 \frac{dT}{dt} \tag{8}$$

является критерием изотермичности или адиабатичности протекания реакции.

В эксперименте величину $(\rho c/\lambda) r_0{}^2$ легко определить по скорости остывания реактора, нагретого до некоторой температуры. Действительно, остывание цилиндра описывается уравнением:

$$T = T_{\text{начальн}} \cdot \exp\left(-\mu_1^2 \lambda t \,/\, r_0^2 \rho c\right) \tag{9}$$

(где μ_1 — первый корень функции Бесселя нулевого порядка, $\mu_1 = 2{,}401$).

Если через время t_p (время релаксации) температура падает в e раз, то

$$t_p = \frac{\mu_1^2 \lambda}{r_0^2 \cdot \rho \cdot c} = 1,$$

откуда определяем

$$\frac{\rho c}{\lambda} = \frac{\mu_1^2 t_p}{r_0^2}\,;$$

подставляя последнее соотношение в (8), получим критерий изометричности-адиабатичности, в который входят только экспериментальные величины:

$$T \gtrless \frac{\mu_1^2 t_p}{4} \frac{dT}{dt}$$

или

$$T \gtrless 1{,}44 \cdot t_p \cdot \frac{dT}{dt}\,. \tag{10}$$

Руководствуясь этим критерием, можно изменением диаметра сосуда подбирать подходящие условия для изотермических или адиабатических измерений.

Вводя t_p в уравнение (5), получим:

$$q\,(t) = \frac{4\lambda}{r_0^2}\left(T + \frac{\mu_1^2}{4} t_p \frac{dT}{dt}\right)$$

или, принимая во внимание, что $\mu_1^2 / 4 = 1{,}44$:

$$q\,(t) = \frac{4\lambda}{r_0^2}\left(T + 1{,}44\, t_p \frac{dT}{dt}\right) \tag{5'}$$

Экспериментальные результаты

Был получен ряд термометрических кривых при полимеризации метилметакрилата при 25° в присутствии инициирующей системы перекись бензоила: диметиланилин (1 : 1).

Типичная кривая для полимеризации в реакционном сосуде диаметром 15 *мм* изображена на рис. 2 (кривая *1*). При помощи уравнения (5)

$$q(t) = \frac{4\lambda}{r_0^2}\left(T + 1{,}44\, t_p \frac{dT}{dt}\right)$$

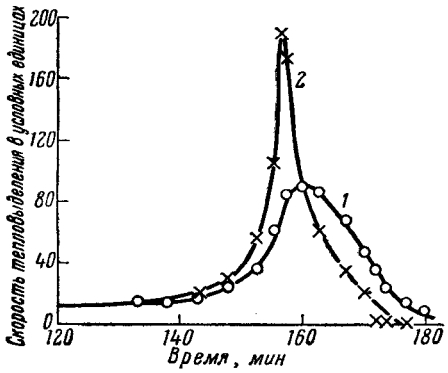

Рис. 2. Термометрическая кривая (*1*) и кривая скоростей (*2*) полимеризации метилметакрилата при 25° в реакционном сосуде диаметром 15 *мм*. Инициатор — смесь перекиси бензоила и диметиланилина (1 : 1)

была рассчитана величина $T'(t)$, пропорциональная скорости тепловыделения $q(t)$ ($T'(t) = q(t)\, r_0^2 / 4\lambda$) по ходу полимеризации. Величина dT/dt получена графическим дифференцированием кривой *1*. Экспериментальная величина t_p, равная 5 мин., получена из кривых охлаждения-нагревания мономера в том же сосуде, в отсутствие инициатора. Кривая $T'(t)$ является кривой скорости $w(t)$ полимеризации в единицах температуры (на рис. 2 она представлена кривой *2*). Как видно из сопоставления кривых *1* и *2*, термометрическая кривая в условиях наших опытов не отражает изменения скорости полимеризации по ходу процесса.

При проведении полимеризации в чисто адиабатических условиях, которые определяются соотношением (10), термометрическая кривая представляет собой кинетическую кривую в единицах температуры. Но при проведении процесса в адиабатических условиях разогрев реакционной смеси может быть столь большим, что он заметно увеличит скорость реакции.

Когда же разогрев исчисляется десятками градусов, как это имеет место в большинстве случаев, наблюдающихся на практике, термометрические результаты, полученные в адиабатических условиях, вообще не пригодны.

Нами был использован практический прием, позволяющий проводить процесс при почти постоянной (±1 или 2°) температуре, и тем не менее измерять скорость полимеризации в адиабатических условиях. С этой целью полимеризацию проводили в реакционном сосуде, погруженном в термостат с заданной температурой, причем диаметр сосуда подбирали таким образом, чтобы при любых, сколь угодно высоких режимах тепловыделения процесс оставался изотермическим (условие изотермичности, см. уравнение 10).

Максимальную величину скорости тепловыделения по ходу полимеризации можно оценить из кривой типа *1* (рис. 2), полученной в реакционном сосуде произвольного диаметра.

В определенные моменты времени $t_1, t_2, \ldots t_i$ реакционный сосуд извлекали из термостата, погружали в адиабатическую оболочку (стеклянный сосуд, набитый крошками минеры, находящийся в том же термостате, или вакуумная рубашка) и измеряли разогрев смеси в функции от времени. Когда разогрев достигал 1—2°, сосуд снова переводили в термостат. После того как реакционная смесь принимала температуру термостата, операцию повторяли и делали новый замер скорости тепловыделения в адиабатических условиях. Измеряя наклоны полученных таким образом адиа-

бат, получали ряд значений скорости тепловыделения (в единицах температуры) в различные моменты времени по ходу полимеризации.

На рис. 3 изображена кривая скоростей полимеризации метилметакрилата при 25° в присутствии 2% инициатора (перекись бензоила: диметиланилин-1 : 1), полученная описанным выше способом.

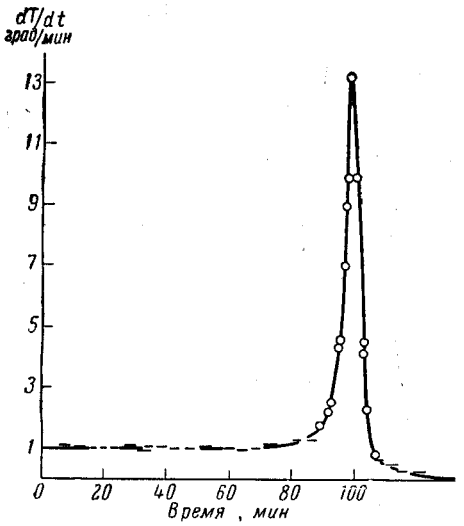

Рис. 3

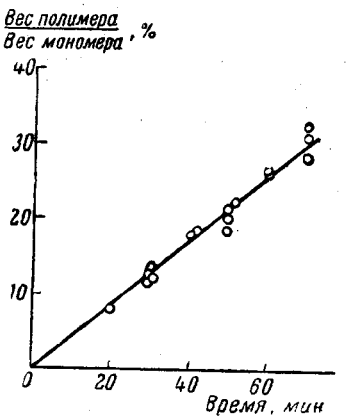

Рис. 4

Рис. 3. Кривая скоростей полимеризации метилметакрилата при 25° в присутствии 2% инициатора (перекись бензоила: диметиланилин = 1 : 1)

Рис. 4. Кинетическая кривая, полученная путем гравиметрических определений количества полимера по ходу превращения, при полимеризации метилметакрилата в тех же условиях, что и на рис. 3

На рис. 4 представлена кинетическая кривая, полученная посредством гравиметрических определений количества образующего полимера по ходу превращения при полимеризации метилметакрилата в тех же условиях, что и на рис. 3.

Рассчитаем скорость (w) полимеризации из термометрических и гравиметрических данных (в интервале $t = 0 - 70$ мин, где она практически постоянна): $w_{\text{термометрич.}} = [(dT/dt) \cdot c]/Q = 1{,}05 \cdot 49/11600 = 0{,}444\%/мин$, где c — молярная теплоемкость реакционной смеси (принята равной теплоемкости мономера 0,49 *кал/г·град* [5] или 49 *кал/моль·град*); Q — теплота полимеризации, равная 11,66 *ккал/моль* $dT/dt = 1{,}05$ *град/мин* находим из рис. 3. $w_{\text{гравиметрич.}} = 0{,}425\%/мин$.

Как видно, $w_{\text{гравиметрич.}} \simeq w_{\text{термометрич.}}$

Удовлетворительное совпадение термометрических результатов с гравиметрическими, наблюдавшееся и при полимеризации полиэфиракрилатов в различных условиях, позволило нам применить термометрию как экспресс-метод изучения кинетики полимеризации этих полиэфирных смол и рекомендовать термометрию как вполне надежную методику измерения скоростей полимеризации.

Авторы выражают благодарность студентке МИТХТ им. Ломоносова Л. И. Махониной за участие в экспериментальной части работы.

Выводы

1. На базе прибора МС-1 (мост самопишущий) создана установка для термометрических измерений.

2. Проведен теоретический анализ пригодности термометрического метода для измерения скоростей полимеризации.

3. На примере полимеризации метилметакрилата показано, что термометрический и гравиметрический методы дают согласующиеся результаты.

Лаборатория анизотропных структур АН СССР

Поступила в редакцию 30 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 1958, стр. 79.
2. J. Lal, R. Green, J. Polymer Sci., 17, 403, 1955.
3. Z. Phys. Chem., 50, 305, 1941.
4. J. W. Cywinsky, British Plastics, 30, 436, 1957,
5. E. J. Du Pont de Nemours and Co., Industr. and Engng. Chem., 28, 1160, 1936.
6. Evans, Polannyi, Nature, 152, 738, 1943.

THERMOMETRY AS A METHOD OF STUDYING POLYMERIZATION KINETICS. I. PRINCIPLES OF THE METHOD AND THE EXPERIMENTAL SET-UP

G. V. Korolev, B. V. Pavlov, A. A. Berlin

Summary

A description has been given of an experimental arrangement for thermometric measurements (including thermistor and the self-recording bridge MS-1),used for determining the rate of polymerization in the course of the reaction.