

**ИЗМЕРЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ**

***C. E. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский,
A. T. Суходолова***

При изучении кинетики полимеризации одной из трудных задач является измерение конверсии при средних и больших глубинах полимеризации.

Обычный дилатометрический метод здесь не применим вследствие высокой вязкости системы. Ранее [1] нами был предложен метод определения глубины полимеризации по измерению диэлектрических потерь. К настоящему времени этот метод испытан нами на целом ряде полимеризационных систем и оказался весьма удобным. Его основные преимущества — простота и быстрота при приемлемой в большинстве случаев точности (погрешность $\sim 2-3\%$ от измеряемой величины), а главное — возможность работы при больших глубинах полимеризации. В настоящем сообщении приводится описание экспериментальной установки и результаты проведенных нами измерений.

Обоснование метода

Известно, что винильные мономеры сильно отличаются по своим электрическим свойствам от соответствующих полимеров. Так, например, диэлектрические потери мономеров в сантиметровом диапазоне в десятки и сотни раз превышают потери полимеров [2]. Это явление связано, по-видимому, с сильным торможением вращения мономерных звеньев при соединении их в полимерные цепочки, в результате чего максимум потерь сдвигается в сторону более низких частот. Поэтому, если производить измерения диэлектрических потерь полимеризующейся системы на одной фиксированной частоте, лежащей в сантиметровом диапазоне (именно здесь находится максимум потерь мономера), то можно пренебречь потерями полимера по сравнению с мономером и, измеряя уменьшение потерь в ходе полимеризации, следить тем самым за убылью мономера в системе.

Экспериментальная методика

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки. Электромагнитные колебания с длиной волнами 3,2 см, источником которых служит стандартный генератор типа 43-И, подводятся к объемному резонатору, содержащему ампулу с полимеризующейся системой, и возбуждают его через диафрагму связи. С помощью второй диафрагмы резонатор связан с кристаллическим детектором. Последний регистрирует изменение мощности колебаний, проходящих через резонатор в ходе полимеризации. Для увеличения точности измерений величину мощности, падающей на детектор, приводили к одному и тому же значению с помощью калиброванного аттенюатора. Частоту колебаний генератора с помощью схемы автоподстройки поддерживают равной собственной частоте объемного резонатора, меняющейся во время полимеризации вследствие изменения диэлектрической проницаемости среды. Схема автоподстройки аналогична схеме, описанной в работе [3]. Мощность, подводимую к резонатору, контролируют при помощи направленного ответвителя с кристаллическим детектором. Мы применили цилиндрический резонатор типа Н₀₁₁. Выбор такого типа резонатора объясняется тем, что в нашем случае использовались цилиндрические

ампулы, содержащие исследуемые образцы; распределение же электрического поля в выбранном типе резонатора таково, что на оси резонатора оно равно нулю и медленно возрастает по радиусу. Поэтому мы можем использовать достаточно большие ампулы (с внутренним диаметром до 5—6 мм), помещая их вдоль оси резонатора. Это также снижает требование точности установки образцов в резонаторе. Однако в зависимости от условий опыта могут применяться и другие типы резонаторов. Отсчет по аттенюатору дает возможность судить о глубине конверсии, если проведена предварительная калибровка прибора каким-либо независимым методом. С этой целью мы определяли количество образовавшегося полимера прямым взвешиванием.

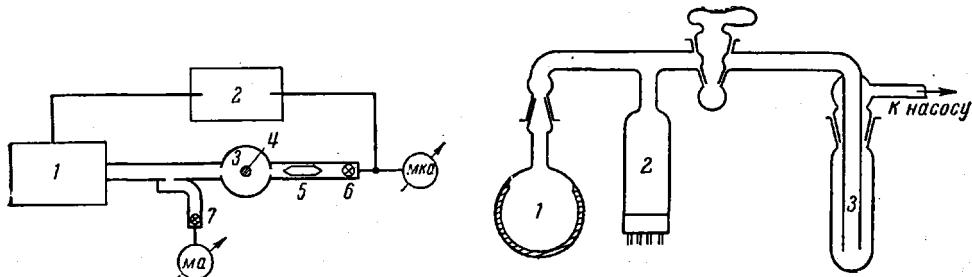


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Блок-схема установки:

1 — генератор 43-И; 2 — схема автоподстройки частоты; 3 — резонатор; 4 — исследуемый образец; 5 — аттенюатор; 6, 7 — кристаллические диоды

Рис. 2. Установка для криосублимации

Для этого после проведения отсчета по аттенюатору ампулу, содержащую образец, вскрывали и содержимое растворяли в каком-либо легко летучем растворителе (бензол, дихлорэтан и т. п.). Процесс растворения длился несколько суток. После этого раствор подвергали криосублимации в установке, схема которой представлена на рис. 2.

Процесс криосублимации заключается в следующем. Исследуемый раствор помещали в колбу 1 и замораживали его, опуская колбу в жидкий азот. При этом необходимо держать колбу наклонно и поворачивать ее таким образом, чтобы, замерзая, раствор покрыл тонким слоем стенки колбы. Затем, не вынимая колбы из азота, ее подсоединяли к вакуумной системе и откачивали последнюю до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. Давление контролировалось термопарным вакуумметром 2. Далее сосуд Дьюара с жидким азотом переносили от колбы 1 к ловушке 3. При этом растворитель из колбы 1 испарялся и конденсировался в ловушке. Вследствие большой скорости испарения раствор все время оставался в замороженном состоянии за счет поглощаемой растворителем теплоты испарения. Это сильно облегчает диффузию растворителя и ускоряет весь процесс сушки полимера.

После окончания процесса криосублимации, что контролируется по уменьшению давления в системе, оставшийся полимер взвешивали. Описываемым методом мы построили калибровочные кривые для ряда мономеров.

Однако представлялось заманчивым обойтись без калибровки в каждом отдельном случае, заменив ее прямым расчетом глубины полимеризации по изменению диэлектрических потерь. Как будет показано ниже, такой расчет может быть довольно просто сделан, если предположить, что диэлектрические потери определяются только концентрацией мономера в системе и не зависят от вязкости среды. Действительно, на релаксационные процессы ориентации диполей в сантиметровом диапазоне, определяемые поворотами полярных групп очень малыми по величине, наличие в системе длинных полимерных цепочек, по-видимому, оказывает слабое влияние. В то же время макроскопическая вязкость системы сильно возрастает. Аналогичную картину мы наблюдаем, например, в ИК-спектроскопии, где вязкость системы не оказывает существенного влияния на ИК-спектры, отражающие внутримолекулярные колебания.

Расчет глубины конверсии

Согласно определению, добротность резонатора выражается следующей формулой:

$$Q = \frac{K}{\text{мощность, рассеиваемая в резонаторе}} , \quad (1)$$

где K — некоторый постоянный коэффициент.

Мощность, рассеиваемая в резонаторе, в нашем случае складывается из потерь в стенках резонатора и ампуле, содержащей образец, P_0 и

диэлектрических потерь в образце P . Последние, согласно нашему предположению, пропорциональны концентрации C мономера в системе.

Поэтому формулу (1) мы можем представить в виде:

$$Q = \frac{K}{P_0 + aC}, \quad (2)$$

где a — коэффициент пропорциональности.

Для определения глубины конверсии необходимо сделать три отсчета по аттенюатору, соответствующие трем состояниям: 1) резонатор с пустой

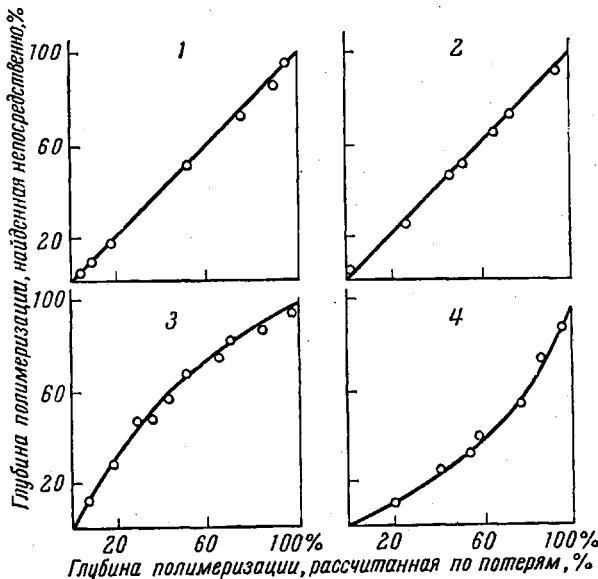


Рис. 3. 1 — метилметакрилат; 2 — *n*-хлорстирол;
3 — винилацетат; 4 — метилметакриламид

ампулой; 2) резонатор с ампулой, заполненной мономером; 3) резонатор с ампулой, содержащей смесь полимера с мономером.

В первом случае из формулы (2) имеем:

$$Q_0 = \frac{K}{P_0}, \quad (3)$$

во втором

$$Q_1 = \frac{K}{P_0 + a}, \quad (4)$$

Комбинируя формулы (2), (3) и (4), находим

$$C = \frac{Q_0 - Q}{Q_0 - Q_1}. \quad (5)$$

На практике мы измеряем не добротности резонатора, а связанные с ними коэффициенты резонансной передачи T . (Коэффициентом резонансной передачи называется отношение мощности, прошедшей через резонатор в момент резонанса, к мощности, подводимой к резонатору.) Поэтому выразим C через T . Нетрудно показать [4], что добротность резонатора пропорциональна следующему выражению. (предполагается, что резонатор имеет одинаковые входной и выходной параметры связи):

$$Q \sim \frac{1 - \sqrt{T}}{\sqrt{T}}. \quad (6)$$

Из формул (5) и (6) получаем

$$C = \frac{1 - \sqrt{T_0/T}}{1 - \sqrt{T_0/T_1}}. \quad (7)$$

На рис. 3 представлены результаты проверки описываемого расчетного метода определения конверсии. Здесь по осям ординат отложены значения глубины конверсии, определенные путем непосредственного взвешивания образовавшегося полимера, а по оси абсцисс — значения, определенные расчетным путем по диэлектрическим потерям.

Видно, что в случае метилметакрилата и *n*-хлорстиrolа эти значения полностью совпадают. В остальных случаях имеют место некоторые различия. Поэтому для метилметакрилата и *n*-хлорстиrolа можно производить расчет глубины конверсии по формуле (7) без какой-либо дополнительной калибровки, а в остальных случаях необходимо пользоваться калибровочными кривыми, хотя и тут систематическое отступление от линейной характеристики не превышает 25%. Хорошее совпадение значений глубины полимеризации, определенных по диэлектрическим потерям и непосредственным взвешиванием полимера, указывает на правильность сделанных нами предположений о независимости потерь от вязкости. Это правило остается справедливым в огромном диапазоне изменений макроскопической вязкости системы (от состояния подвижной жидкости до практически чистого полимера).

Выходы

- Предложен новый метод измерения глубины конверсии по диэлектрическим потерям. Преимуществами метода являются простота, экспрессность, возможность работы при больших глубинах конверсии.

- Установлена независимость диэлектрических потерь в трехсантиметровом диапазоне от макроскопической вязкости системы полимер — мономер.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

- С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 1374, 1959.
- Dielectric materials and applications, New York, 1954.
- В. Г. Веселаго, Н. А. Ирисова, Радиотехника и электроника, 2, 484, 1957.
- Техника измерений на сантиметровых волнах, Советское радио, 1949.

MEASUREMENT OF THE DEGREE OF POLYMERIZATION BY THE DIELECTRICAL LOSSES METHOD

S. E. Bresler, E. N. Kazbekov, E. M. Saminskii, A. T. Sukhodolova

Summary

A new method for measuring the degree of conversion on the basis of the dielectrical losses has been proposed. The method has the merits of simplicity, rapidity and the possibility of determining high degrees of conversion. It has been shown that in the 3 cm region the dielectric losses are independent of the macroscopic viscosity of the polymer—monomer system.