ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том VI 1964 № 5

УДК 66.095.26

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИЛЬНО ВЯЗКИХ СРЕДАХ И ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

V. УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКИ (ПРЕ- И ПОСТ-ЭФФЕКТА) В СЛУЧАЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОВ

Н. Н. Творогов, Г. В. Королев

С целью установления детального механизма трехмерной полимеризации [1—4] нами начаты измерения элементарных констант скоростей процесса трехмерной полимеризации полиэфиракрилатов (ПЭА) нестационарными методами.

В настоящей работе описана конструкция термометрической установки, пригодной для нестационарнокинетических измерений в случае трехмерной полимеризации.

Выбор методики. Так как продолжительность нестационарного процесса при полимеризации обычно невелика и за это время образуется сравнительно небольшое количество полимера, возникает необходимость использования высокочувствительных методов исследования с автоматической записью хода процесса и безынерционного фотохимического инициирования, позволяющего точно фиксировать начало и конец реакции генерирования носителей цепи. Очень важны хорошая стабильность и малая инерционность регистрирующей системы, строгая симбатность изменения по ходу полимеризации измеряемого параметра изменению концентрации мономера.

В литературе описано несколько весьма чувствительных методик, основанных на регистрации одной из величин: диэлектрической постоянной, показателя преломления, ЭДС термопары или сопротивления термистора. Изменение этих величин связано в основном с повышением температуры в зоне превращения, что в свою очередь связано с тепловым эффектом реакции и с глубиной полимеризации [5—8]. Для жидких систем известно также использование вискозиметрического метода [5]. В случае трехмерной полимеризации, когда реакционная система теряет текучесть и растворимость уже на ранних стадиях превращения, наиболее рациональным является термометрический принцип с использованием термопары [6, 8].

Описание установки. При исследовании процессов нестационарной кинетики необходима строгая равномерность в скорости инициирования по слою исследуемого вещества. Это особенно важно в случае трехмерной полимеризации, когда значительное возрастание вязкости сильно препятствует диффузионному выравниванию концентрации радикалов, что может привести к появлению областей с существенно различными скоростями полимеризации. Эта неравномерность в скорости еще усиливается с возрастанием приведенной скорости полимеризации с глубиной превращения.

Поэтому в описанной установке для исследования фотополимеризации ПЭА, обладающих значительным светопоглощением даже в видимой области (рис. 1),

использовано двухстороннее облучение исследуемого вещества. Кроме того, для уменьшения искажения экспериментальной кривой тепловыми наводками на термопару и исследуемый образец, возникающими в процессе облучения кювет, нами использовалась дифференциальная термометрическая схема. Изображение установки показано на рис. 2.

В качестве реакционной ячейки (см. рис. 2) служила кювета (*К*) цилиндрической формы с наклеенными плоскопараллельно стенками из стекла толщиной 0,1 *мм*. Эти стекла подклеивали к торцам цилиндра слоем ПЭА. Цилиндрическую часть кюветы диаметром 11 *мм*, длиной 5 *мм* и толщиной стенки 0,03—0,04 *мм* изготавливали из дюралюминия.

Один спай дифференциальной хромель-копелевой термопары (*Т*) (диаметр 0,1 *мм*) помещали в центре кюветы, заполняемой исследуемым мономером (реакционная ячейка). Другой находился в центре точно такой же кюветы с заранее заполимеризованным мономером (холостая ячейка). Нулевые спаи термопары помещали в специальный массивный термостатирующий дюралюминиевый блок (*Д*), находящийся в сосуде Дьюара и обеспечивающий постоянство температуры нулевых спаев в течение времени, необходимого для проведения опыта, с точностью выше 0,001° [9]. Обе ячейки, реакционную и холостую, помещали в стеклянные резервуары (*В*), соединенные с вакуумирующей системой. Резервуары (*В*) и блок (*Д*) помещали в воздушный термостат (T_1). Откачивание воздуха до 10^{-4} *мм* из сосудов (*В*) во время опыта, термостатирование воздушного термостата с точностью ±0,1° при частоте колебаний 0,5—1 $мин^{-1}$ позволило термостатировать исследуемый образец с точностью, выше чем 0,005°.

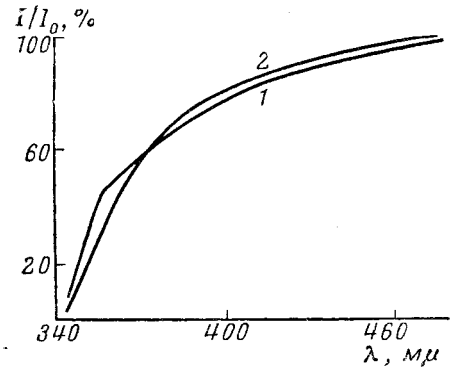

Рис. 1. Типичные кривые пропускания света для ПЭА:
1 — МДФ-1, *2* — ИДФ-2. Толщина слоя 10 *мм*

Кроме того, вакуумирование исследуемого мономера ликвидировало влияние кислорода как ингибитора, а также одновременно уменьшало теплопотери из ячеек во время опыта, что повышало точность термометрических измерений. Источниками света служили две ртутные лампы СВДШ-250 (*С*). Свет, пройдя через теплофильтры (*Ф*), отражается зеркалами (*З*) и, пройдя систему линз и фильтров (*Л*), пропускающих область 360—460 *мμ*,

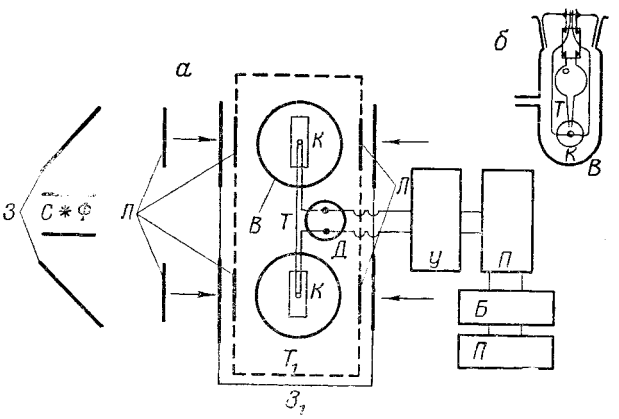

Рис. 2, *а* — Схема экспериментальной установки (в правой части рисунка опущена осветительная система, полностью идентичная представленной слева); *б* — приспособление для заливки кюветы в вакууме.

Обозначения см. в тексте

попадает с двух сторон на обе ячейки. Непосредственным приемником сигнала термопары является высокочувствительный фотокомпенсационный микровольт-микроамперметр Ф-18 или Ф-116 (*У*), соединенный с самописцем ЭПП-09 (*П*), служащим для регистрации экспериментальной кривой (рис. 3).

Автоматическое дифференцирование и внесение поправки на утечку. Получение истинной кривой скорости. В уравнениях, описывающих нестационарный процесс полимеризации, в качестве регистрируемой величины фигурирует обычно текущая скорость полимеризации и концентрация мономера.

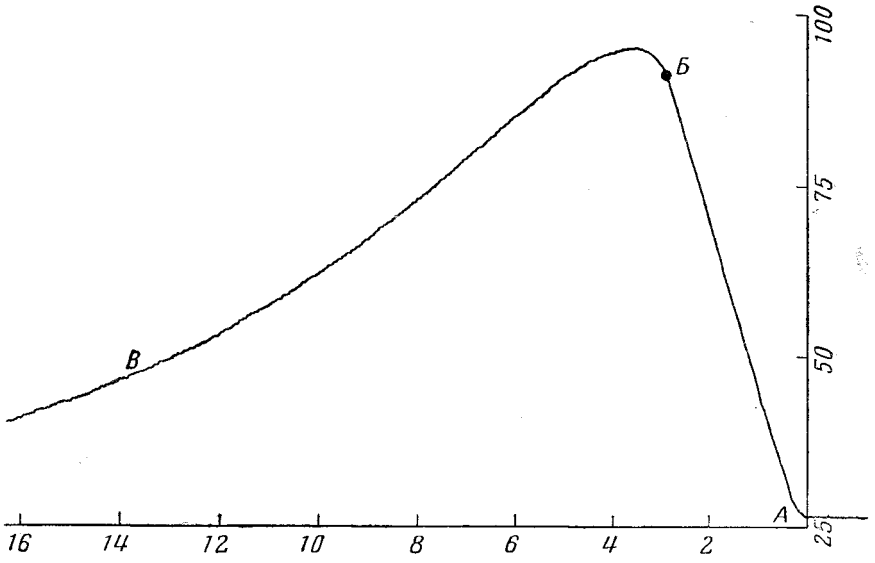

Рис. 3. Экспериментальная кривая $T = f(t)$. (Черная точка — момент прекращения освещения)

Начальная концентрация мономера, выраженная (при термометрическом методе с использованием термопары) в делениях шкалы регистрирующего прибора (самописца), легко получается из равенства:

$$[\mathrm{M}]^0 = C\Delta T, \qquad (1)$$

где C — чувствительность термопары (в делениях шкалы самописца на 1°); ΔT (в °С) — полное возрастание температуры в зоне реакции, рассчитанное из теплового эффекта полимеризации при отсутствии утечек тепла из кювет.

В действительности опыты проводились нами при значительных утечках тепла (время тепловой релаксации реакционного сосуда — 10 мин.). Обозначив через $w_н'$ и $w_н''$ скорости тепловой наводки на рабочую и холостую кюветы за счет освещения, через $w_у'$ и $w_у''$ — скорости утечки тепла, а через $w_{эк}$ и $w_{ист}$ — экспериментальную скорость, полученную путем дифференцирования экспериментальной кривой (см. рис. 3) и истинную скорость полимеризации, получим для дифференциальной термопары:

$$w_{ист} = w_{эк} - w_н' + w_к'' + w_у' - w_у''. \qquad (2)$$

При условии $w_н' = w_н''$, что достигается при равномерном освещении обеих кювет, имеем:

$$w_{ист} = w_{эк} + w_у' - w_у''. \qquad (3)$$

Из [8] с некоторым приближением можно записать $w_у = \lambda\Delta T = \lambda\Delta D$, где λ — коэффициент температуропроводности, определяемый опытным путем из кривой охлаждения кювет; ΔT и ΔD — разность температуры в центре кюветы и окружающей среды (в °С или в делениях шкалы прибора соответственно); тогда при равенстве $\lambda' = \lambda''$ $w_{ист} = w_{эк} + \lambda(\Delta D' - \Delta D'')$, что равносильно:

$$w_{ист} = w_{эк} + \lambda\Delta D_{эк}, \qquad (4)$$

где $\Delta D_{эк}$ — сигнал дифференциальной термопары, выраженный в делениях шкалы самописца.

Из (4) легко получается количество израсходованного к моменту времени t мономера:

$$\Delta M^t_{ист} = \Delta D^t_{ист} = \Delta D^t_{эк} + \lambda \int_0^t \Delta D_{эк} \cdot dt \qquad (5)$$

или при графическом интегрировании:

$$\Delta D^t_{ист} = \Delta D^t_{эк} + \frac{b-a}{n} \sum_0^t \Delta D_i.$$

Текущая концентрация мономера определяется как $[\Delta D]_t = [D]^0 - [\Delta D^t_{ист}]$.

Обычно $w_{ист}$ и $\Delta M_{ист}$ получают графическим дифференцированием и интегрированием экспериментальной кривой (рис. 3) при соответствующем внесении поправок на утечку тепла из кювет. Естественно, что такая обработка результатов очень утомительна и трудоемка.

В данной работе мы использовали простое приспособление для автоматического дифференцирования и внесения поправки на утечку, значитель-

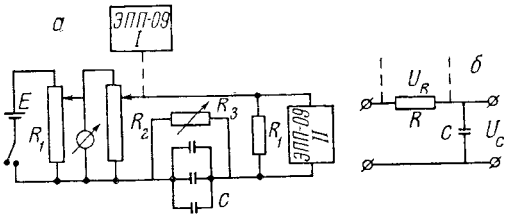

Рис. 4. Схема для дифференцирования $T = f(t)$ и внесения поправки на утечку тепла.

Обозначения см. в тексте

но ускоряющее обсчет результатов эксперимента (рис. 4). Это приспособление представляет собой обычный потенциометр, выход которого соединен с емкостно-активным контуром. Непосредственное использование емкостно-активного контура для получения первой производной от изменения величины сигнала, снимаемого с термопары даже при условии предварительного усиления сигнала усилителем Ф-18, не представляется возможным, так как получаемый в условиях нашего эксперимента сигнал слишком мал по абсолютной величине. Действительно, продолжительность одного измерения пре- и пост-эффекта (время выхода на стационарную скорость плюс время фотохимического последействия) в наших опытах — порядка 30—60 мин. За это время сигнал, подаваемый на самописец, изменится от 0 до $v_{макс}$ (в момент прекращения освещения), а затем за счет утечки тепла и постепенного уменьшения фотохимического последействия падает опять до ~ 0. $v_{макс}$ в режиме работы ЭПП-09 и сопротивление дифференцирующей ячейки (при условии записи кривой на ЭПП-09) не превышает 10 *мв* и 100 *ом* соответственно.

Для емкостно-активного контура [10] (см. рис. 4, *а* и *б*):

$$\tau \frac{dU_R}{dt} + U_R = \tau \frac{dU}{dt}, \qquad (6)$$

где U — входное напряжение; U_R — напряжение на сопротивлении R; $\tau = Rc$ — постоянная контура (c — емкость, в фарадах).

При достаточно малом τ первым членом можно пренебречь и (6) запишется как

$$U_R \simeq \tau \frac{dU}{dt} = Rc \frac{dU}{dt}, \qquad (7)$$

т. е. напряжение, снимаемое с сопротивления R, пропорционально производной от входного напряжения U по времени t.

Для того чтобы уравнение (7) выполнялось с достаточной точностью, т. е. чтобы величина U_R, скажем, уже через 0,1 сек. отображала $U = f(t)$ с точностью, большей чем 99%, τ должно быть не более 0,02 сек., что приводит к значению емкости в 200 *мкф*.

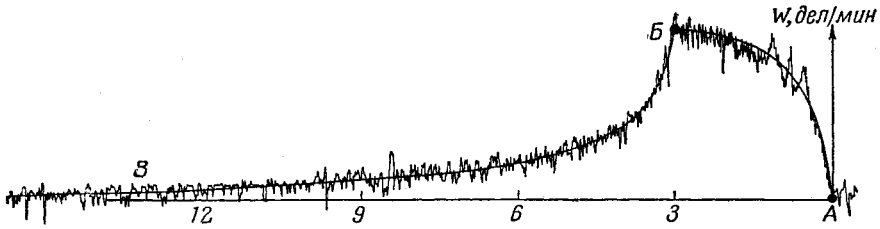

Рис. 5. Дифференциальная кривая $w_{ист} = f(t)$

Однако в этом случае абсолютная величина U_R очень мала (если принять, что $U_{вх}$ возрастает и падает линейно, то $U_R \simeq 0{,}02 \cdot \frac{10}{30 \cdot 60} \simeq 1 \cdot 10^{-4}$ *мв*) и уже трудно измерима. Чтобы избежать этого, мы использовали потенциометрический датчик (R_2), скользящий контакт которого связан с осью реохорда потенциометра ЭПП-09, непосредственно регистрирующего экспериментальную кривую. На потенциометр $R_2 = 200$ *ом* подавалось постоянное напряжение порядка нескольких вольт. В этом случае потенциометр играл роль следящего приспособления. Напряжение с потенциометра, точно воспроизводящее сигнал термопары, затем подавалось уже на емкостно-активный контур, с сопротивления которого сигнал подавался на вход второго потенциометра ЭПП-09. Последний регистрировал первую производную по времени. При необходимости перед вторым ЭПП-09 можно поставить для уменьшения пульсаций сглаживающий фильтр. Меняя напряжение на потенциометре R_2 делителем напряжения R_1, можно менять в широком интервале чувствительность всего дифференцирующего блока. Конечно, следует также учитывать, чтобы потенциометр R_2 находился в оптимальном режиме работы, т. е. в таком режиме, когда соблюдается линейность характеристики потенциометра. Для этого необходимо соблюдать соотношение $R_н \gg R_i$, где $R_н$ — сопротивление нагрузки, а $R_i = [R_x(R_2 - R_x)] / R_2$, что приводит к тому, что относительная погрешность тока в нагрузке вследствие конечности ее сопротивления становится пренебрегаемо малой.

Для внесения поправки на скорость утечки тепла из кюветы, т. е. на величину $\lambda \Delta D_{эк}$, в уравнении (4) параллельно емкости c ставится переменное сопротивление R_3 порядка 1 *мом*.

Настройка схемы, т. е. согласование между величинами $d\Delta D_{эк} / dt = w_{эк}$ и $w_у = \lambda \Delta D_{эк}$, а также согласование масштаба на первом и втором самописцах проводится в следующем порядке. Сопротивлением R_4, а также R_1 при $R_3 = \infty$ добиваются равенства между скоростью движения каретки первого самописца и показаниями второго самописца. После этого, поставив перо первого самописца на какое-нибудь деление шкалы, сопротивлением R_3 при включенном втором самописце добиваются определенного показания ($\lambda \Delta D_{эк}$) на шкале второго самописца. Например, если $\lambda = 0{,}1$, а перо самописца I установлено на 80 делениях, то, изменяя сопро-

тивление R_3, добиваются случая, когда перо самописца *II* установится на 8 делениях.

Проведение эксперимента. После закрепления спая термопары в центре рабочей кюветы, в шарообразную воронку, к капилляру которой прикреплена кювета (см. рис. 2, *б*), заливают определенное количество исследуемого мономера или олигомера. Диаметр капилляра воронки подбирается таким образом, чтобы жидкость медленно заполняла кювету, что позволяло вакуумировать кювету и жидкость еще до момента вытекания ее из воронки. Устанавливали необходимую температуру воздушного термостата и после достижения теплового равновесия системы включали регистрирующие приборы и открывали заслонку ($З_1$). По достижении квазистационарной скорости полимеризации (участок *АБ*, рис. 3, 5) заслонку закрывали и регистрировали скорость фотохимического последействия (участок *БВ*, рис. 3. 5). Когда кювета, вследствие уменьшения скорости полимеризации и утечек тепла, принимала температуру, близкую к исходной, опыт повторяли, но уже при более высокой глубине превращения. Полученные результаты и их обсуждение будут приведены в следующем сообщении.

Выводы

1. Разработана конструкция термометрической установки для измерения констант элементарных стадий процесса трехмерной полимеризации методом нестационарной кинетики (по пре-эффекту и фотохимическому последействию).

2. Сконструировано устройство для автоматического дифференцирования по времени и внесения поправки на утечку тепла при обработке непосредственно экспериментальных кривых типа $T(°C) = f(t)$ в случае, когда первичный сигнал очень мал по абсолютной величине и слабо изменяется со временем.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
15 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Ю. М. Филипповская, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция I, стр. 47.
2. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **3**, 198, 1961.
3. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., **4**, 1520, 1962.
4. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **4**, 1654, 1962.
5. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд. ин. лит., 1961, стр. 49; Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 96.
6. W. J. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **A225**, 330, 1954; **A230**, 429, 1955.
7. H. Miyama, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 711, 715, 720, 1956.
8. Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **1**, 1936, 1959.
9. Г. В. Королев, Авт. свид. 137304, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 7, 48.
10. В. М. Шляндин, Основы автоматики, Госэнергоиздат, 1958, стр. 366.

POLYMERIZATION IN HIGHLY VISCOUS MEDIA AND THREE DIMENSIONAL POLYMERIZATION.

V. SETUP FOR STUDYING THE NON-STEADY STATE KINETICS (PRE- AND POST-EFFECT) IN THE POLYMERIZATION OF POLYESTERACRYLATES

N. N. Tvorogov, G. V. Korolev

Summary

A thermometric setup has been devised for measuring the constants of the elementary stages of three-dimensional polymerization by the non-steady state kinetics method (by means of the pre-effect and the photochemical after-effect). The utilization of two-sided illumination of the cells made it possible to achieve regularity in the photoinitiation rate in the monomer layer, even when the monomer exhibited considerable light absorption. The use of a differential thermometric scheme eliminated practically entirely distortions in the pre- and post-effects due to momentary heat pulses on the thermocouple (under the action of light), thus making it possible to follow the course of polymerization without making any corresponding corrections. An auxiliary device for automatic differentiation with time and for correcting for heat losses considerably facilitated and accelerated calculation of experimental curves of the type $T(^\circ C) = f(t)$.