

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:541/545

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Л. Г. Суровцев, М. А. Булатов

Для исследования кинетики полимеризации чаще всего применяют адиабатические калориметры, работающие в режиме, близком к изотермическому [1—6]. Такие калориметры являются интеграторами, суммирующими все количество теплоты, выделяющееся в процессе полимеризации. Значение функции $Q = f(t)$ при известной теплоте полимеризации позволяет просто перейти к зависимости глубины превращения от времени $\Gamma = f(t)$. Точность метода зависит от того, насколько полно соблюдаются условия адиабатичности. Неизбежные потери тепла ограничивают возмож-

ности таких калориметров исследованием относительно быстрых процессов. Как правило, для калориметров с воздушным термостатом (типа установки УП-1 [4]) условия адиабатичности сохраняются не более 1,5—2 час. и ошибка в измерении достигает 5%. Для адиабатических калориметров, в которых термостатом служит массивный дюраалюминиевый блок (типа установок УП-2, УП-3), условия адиабатичности

Рис. 1. Блок-схема калориметрической установки

сохраняются дольше (до 10—12 час.), но зато первоначальное тепловое равновесие достигается в течение 2—3 суток прогрева вместо 8—10 час. для воздушных термостатов. Адиабатический калориметр не позволяет проводить процесс в изотермических условиях, так как в результате выделения тепла происходит разогрев реакционной массы. При этом отклонение от изотермичности возрастает с глубиной реакции. Увеличивая теплоемкость системы, например за счет увеличения массы ячейки, можно уменьшить разогрев. Считается, что если рост температуры реакционной массы не превышает 1—2°, то процесс протекает в изотермических условиях, и адиабатическая кривая $Q = f(t)$, полученная при этом, является кинетической кривой [5, 6].

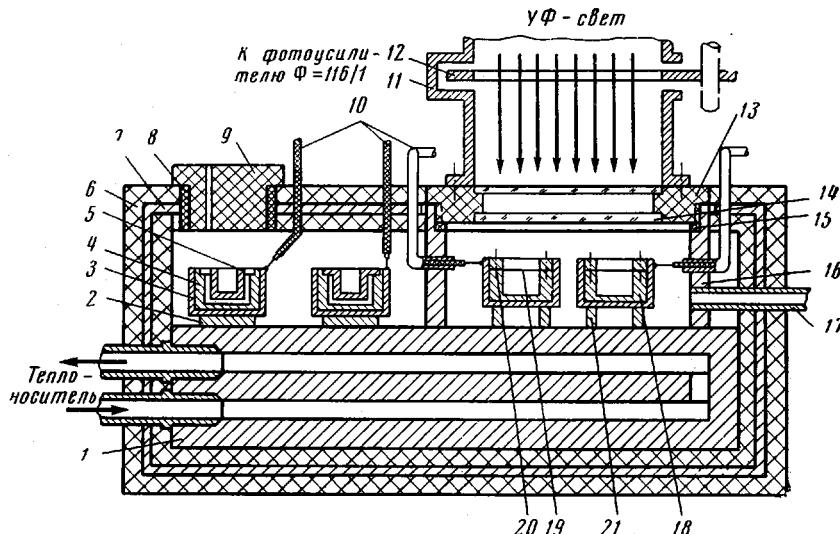
Недавно был предложен новый метод определения теплоемкости и тепловых эффектов [7, 8], основанный на измерении разницы в тепловых потоках, сосредоточенных в узком участке — «тепловом мосте». Установка обладает высокой чувствительностью (позволяет измерять тепловые эффекты с точностью 0,3—0,5% и теплоемкости — 0,1—0,3%) и рассчитана для работы в режиме равномерного нагрева.

Нами сконструирована и изготовлена кинетическая калориметрическая установка, основанная на принципе «теплового моста». Калориметр работает практически в изотермическом режиме, так как разогрев в реакционной ячейке не превышает 0,05°. Принципиальная блок-схема установки приведена на рис. 1. Установка состоит из измерительного блока 2 с ультратермостатом 1, фотоусилителя 3 и регистрирующего прибора 4. Основная часть установки — измерительный блок (рис. 2), представляющий собой массивное медное тело в форме параллелепипеда 1 весом ~40 кг. На верхней его поверхности через промежуточные константановые диски 2 или полые константановые цилиндры 21 укреплены тонкостенные медные чашечки 3. В чашечки плотно входят сменные алюминиевые разборные кюветы (ячейки) для вещества. Для улучшения теплоотвода от реакционной массы ячейки выполнены из алюминия и представляют собой разъемную форму, состоящую из цилиндрического стакана 4 и вкладыша 5. В узкий кольцевой зазор, образованный цилиндрическими стенками стакана и вкладыша, вводится при помощи шприца 0,4—1,0 мл реакционной смеси. Для поддержания заданной температуры измерительный блок подключен к ультратермостату. В медном теле блока в шахматном порядке просверлены каналы для циркуляции теплоносителя, причем вход и выход предусмотрены на одном конце массивного блока. Этим практически полностью устраивается температурная неоднородность вдоль медного блока. Измерительный блок снаружи покрыт теплоизоляцией

из пенопласта 6 и заземленным металлическим экраном 7, что способствует выравниванию температурного поля внутри калориметра и предохраняет термодатчики от внешних электрических помех. Для установки и удаления реакционных ячеек и для загрузки в них вещества в слое теплоизоляции предусмотрены вертикальные шахты 8, закрываемые во время работы пенопластовыми пробками 9.

Для изучения кинетики полимеризации в нестационарных условиях калориметрическая установка оборудована устройством для фотоиницирования.

Источником УФ-света служит ртутно-кварцевая лампа СВД-120 А, расположенная в защитном металлическом кожухе 11 с пазами. Для изменения интенсивности света в пазы могут вставляться металлические сетки различной плотности. Для создания условий периодического освещения и затемнения применяется вращающийся диск с вырезанным сектором 12.



деления в реакционной ячейке основано на сравнении тепловых потоков в холостой и загруженной веществом ячейках путем сопоставления ΔT , возникающих на концах мостов, соединяющих эти две ячейки с блоком. Роль термопар для измерения ΔT в данном калориметре выполняют конструктивные элементы измерительного блока. Медная чашка, константановый «тепловой мост» и медный блок образуют дифференциальную термопару медь — константан — медь. Включение двух ячеек по дифференциальной схеме и калибровка при помощи миниатюрного электронагревателя позволяет непосредственно наблюдать разницу в тепловых потоках в холостой и рабочей ячейках. Для этого медные провода 10 от двух одинаковых медных ячеек 3 подсоединенны к фотоусилителю, и усиленный сигнал записывается на самопищущем приборе ЭПП-09 МЗ или Н-39. Запись производится в координатах скорость тепловыделения — время.

Для калибровки калориметра при установленном тепловом режиме $d\Delta / dt = 0$ (Δ — отклонение пера самопищущего прибора от нулевой линии) в модельную ячейку при помощи электронагревателя вводилась постоянная тепловая мощность. Цена деления в 1 м.м на шкале самописца в зависимости от коэффициента усиления находится в пределах от 2,30 · 10^{-3} до $2,30 \cdot 10^{-3}$ кал/сек. Постоянная времени прибора 175 сек.

Температурное поле внутри измерительного блока чрезвычайно стабильно. При 95° и максимальной чувствительности прибора максимальное отклонение пера самописца от нулевой линии составило 3,45 кал/сек за 15 мин. и 4,60 кал/сек за 5 час.

Типичная кинетическая кривая фотополимеризации, полученная на данной установке, представлена на рис. 3. Площадь S , ограниченная дифференциальной кинетической кривой, пропорциональна общему количеству тепла, выделившемуся при полимеризации. Общее количество тепла (Q , кал), выделившееся в процессе

$$Q = K_1 S, \quad (2)$$

где K_1 — константа прибора (кал/мм²), зависящая от коэффициента усиления и скорости движения диаграммной ленты: $K_1 = K_2 / v_{\text{диагр}}$. О величине теплоты полимеризации (H , кал/моль) можно судить из соотношения

$$H = Q / [M], \quad (3)$$

где $[M]$ — количество молей пропеагировавшего вещества. Теплоемкость вещества ($C_{\Delta t}$, кал/г·град) может быть найдена из уравнения

$$C_{\Delta t} = K_1 S / m \Delta t, \quad (4)$$

где m — масса вещества, г, Δt — разность температур загружаемого вещества и измерительного блока калориметра, град. Была определена теплоемкость бензилметакрилата $C_{30^\circ} = 0,388$ кал/г·град.

Если скорость полимеризации в условиях, близких к адиабатическим, определяется графическим дифференцированием интегральной кинетической кривой $T = f(t)$, то скорость полимеризации (v , моль/л·сек) в изотермических условиях находится из простого выражения

$$v = K_2 \Delta / VH, \quad (5)$$

где K_2 — чувствительность прибора, кал/сек·мм; Δ — величина ординаты на дифференциальной кинетической кривой, мм; V — объем реакционной смеси, л.

Кинетические параметры полимеризации бензилметакрилата при 30° до глубины 3 %

Данные	Порядок реакции по инициатору	Время жизни растущего радикала, сек.	Константа скорости роста цепи k_p	Константа скорости обрыва цепи $k_o \cdot 10^5$	$k_p/k_o \cdot 10^5$	H , ккал/моль
Экспериментальные литературные [9]	$0,49 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,02$	$1300 \pm 0,02$	$41,3 \pm 0,02$	$3,15 \pm 0,02$	$13,45 \pm 0,02$
	0,51	1,26	1250	41,9	2,19	13,4 [10]

В качестве иллюстрации возможностей данной установки при исследовании полимеризации была изучена радикальная фотополимеризация бензилметакрилата. В таблице приведены некоторые из полученных кинетических параметров радикальной полимеризации бензилметакрилата в сравнении с имеющимися литературными данными.

В работе использовали бензилметакрилат, полученный по методу [10] переэтерификацией метилметакрилата бензиловым спиртом; d_{20}^4 1,0420; n_D^{20} 1,5140. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты, трижды перекристаллизованный из метанола, т. пл. 103°; ингибитором служил 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил, свежеокисленный и трижды перекристаллизованный из хлороформа, т. пл. 132°.

Выводы

1. Сконструирована калориметрическая установка для исследования кинетики полимеризации в изотермических условиях, работающая на принципе «теплового моста», позволяющая проводить измерения длительных процессов в интервале температур 0—200°.

2. При исследовании радикальной полимеризации бензилметакрилата на этой установке получены экспериментальные данные, совпадающие с литературными.

Институт химии Уральского
научного центра АН СССР

Поступила в редакцию.
4 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 1, 1936, 1959.
- Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
- Г. В. Королев, Авт. свид. 137304, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 7, 48.
- Г. В. Королев, З. А. Карапетян, Пласт. массы, 1965, № 11, 51.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967, стр. 125.
- Г. П. Гладышев, К. П. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, изд-во «Наука», 1968, стр. 81, 107.
- М. Ш. Ягфаров, Ж. физ. химии, 43, 1620, 1969.
- М. Ш. Ягфаров, Авт. свид. 218486, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 17, 8.
- К. Yokota, M. Kani, Y. Ishii, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1325, 1968.
- I. Dvořák, Chem. průmysl., 8, 287, 1958.

ISOTHERMAL CALORIMETER FOR INVESTIGATION OF POLYMERIZATION PROCESSES

L. G. Surovtsev, M. A. Bulatov

Summary

An isothermal calorimeter for investigation of polymerization processes has been designed. It works on the «thermal bridge» principle and allows to measure lengthy heat releases occurring in the temperature range 0—200°. The sensitivity of the instrument depends on the geometric dimensions of the «thermal bridge» and the coefficient of amplification of the thermoelectric signal of the differential thermocouple by the amplifier.

УДК 541.64:543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

D. A. Иващенко, B. A. Кротов, O. Г. Талакин, E. B. Фукс

В последние годы значительно возрос интерес к изучению газопроницаемости полимерных пленок в связи с возможностью применения их для разделения газовых смесей. Параметрами, характеризующими процесс газопроницаемости, являются константы газопроницаемости Q , диффузии D и растворимости σ .

Из литературы [1, 2] известны различные методы определения Q , D и σ , из которых наиболее распространен манометрический метод. Недостатками этого метода