

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Цахман, Химия и технология полимеров, 1966, № 5, стр. 3. F. J. Padden, Jr., H. D. Keith, J. Appl. Phys., 30, 1479, 1959; H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., N. M. Walter, H. W. Wyckoff, J. Appl. Phys., 30, 1485, 1959.
2. А. В. Генаров, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A18, 2395, 1976.
3. A. R. Cooper, Phys. and Chem. Glasses, 17, 38, 1976.
4. М. Д. Михайлов, С. К. Новоселов, З. У. Борисова, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 12, 1039, 1976.
5. Lambla Morand, Aminou Taofiki, Compt. rend., C274, 18, 1555, 1972.

УДК 541(127+64):536.6

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МИКРОКАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Комраков Е. П., Герштейн Л. А., Михалев Н. А.,
Радбиль Т. И., Розинская И. Н., Штаркман Б. И.,
Куриловская Е. А.

Термометрический метод исследования кинетики полимеризации основан на измерении количества тепла, выделяющегося при превращении мономера в полимер. Этот метод позволяет исследовать процесс полимеризации до глубоких степеней превращения. Термометрическая кривая правильно отражает кинетику процесса, когда разогрев системы, обусловленный превращением мономера в полимер, не превышает 1–2°. В противном случае разогрев реакционной массы способствует увеличению скорости реакции [1].

Известен метод измерения тепловых эффектов [2, 3] (метод «теплового моста»), который использовали при создании кинетической калориметрической установки [4], работающей в изотермическом режиме. Однако предложенная конструкция измерительной ячейки калориметра не позволяла работать с низкокипящими мономерами при высоких температурах.

Нами разработан и изготовлен изотермический микрокалориметр для исследования кинетики радикальной полимеризации винильных мономеров в интервале температур 20–200°. В основу такого микрокалориметра также положен метод «теплового моста».

Конструкция измерительной ячейки микрокалориметра приведена на рис. 1. Измерительная ячейка представляет собой разъемный медный блок 1, 3, 4 массой ~4 кг, внутри которого помещен электрообогрев 2. К одной из внутренних сторон 3 разъемной части медного блока через константановые пластины 6 припаяны две медные гильзы 7, в которые помещают алюминиевые, герметически закрывающиеся, или стеклянные запаянные ампулы с исследуемым веществом. Внешний диаметр ампул 5, высота 65 мм. Навеска исследуемого вещества составляет 0,1–0,5 г. В глухое отверстие 5, расположенное вблизи гильз, помещают термопару для контроля температуры медного блока. Измерительную ячейку микрокалориметра располагают в термостате, состоящем из наружной алюминиевой оболочки 9 и теплоизоляционного слоя 8 из фторопласта.

Блок-схема микрокалориметра представлена на рис. 2. Тонкие медные провода соединяют гильзы с макроампермикровольтметром типа Ф-116/1 1, к которому подключен регистрирующий потенциометр КСП-4 0–10 мв

2 с шунтом из магазина сопротивлений Р-33 3. Сюда же присоединен цифровой вольтметр постоянного тока марки Щ1513 4 с цифропечатающим устройством типа Ф-595КМ 5. Изменение теплового потока в реакционной массе фиксируется в виде непрерывной термограммы и в дискретных цифровых значениях ($\mu\text{в}$) с интервалом 5–60 сек.

Нагрев измерительной ячейки 6 осуществляют с помощью электрического обогрева 7, который присоединен к регулятору напряжения 9 типа РНО-2-250. Регулирование температуры осуществляется автоматически и плавно за счет того, что регулирующая термопара 8 подключена к потенциометру типа ЭПД-120 10, у которого реверсивный двигатель РД-09 11 вынесен из прибора и установлен на регуляторе напряжения 9 для вра-

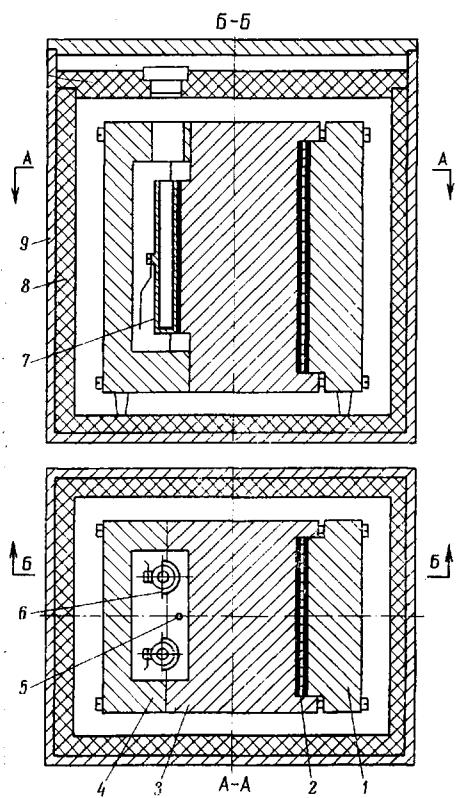


Рис. 1. Измерительная ячейка микрокалориметра. Здесь и на рис. 2, пояснения см. в тексте

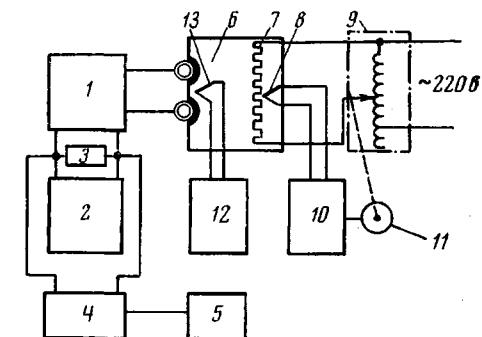


Рис. 2. Блок-схема изотермического микрокалориметра

щения его ползунка через червячный редуктор с передаточным отношением 1 : 60. Кроме того, регулирующая термопара 8 расположена в непосредственной близости от нагревателя 7. Температура медного блока регистрируется потенциометром 12 типа КСП-4, 0–200°, датчиком которого является хромель-кошельевая термопара 13.

Экспериментальным путем установлено, что микрокалориметр работает в изотермическом режиме (разогрев реакционной массы менее 2°) при условии, когда тепловыделение не превышает $6,5 \cdot 10^{-2}$ кал/сек. С помощью миниатюрного электронагревателя определили константу [3, 4] микрокалориметра α (кал/сек·мм) в зависимости от следующих параметров: температуры измерительного блока $T(T, {}^\circ\text{C})$, предела измерения f прибора типа Ф-116/1 и сопротивления шунта R .

Константа прибора находится в пределах $6,2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ кал/сек·мм. Дрейф нуля за 15 мин. и 1 час составил $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ кал/сек соответственно (140° ; $f=3 \mu\text{в}$; $R=300 \text{ ом}$).

Методом регрессионного анализа установили зависимость α от T , f и R . Полученная зависимость имеет следующий вид:

$$\alpha = -4,04 \cdot 10^{-4} - 2,33 \cdot 10^{-7} \cdot T + 1,36 \cdot 10^{-4} f + 1,07 \cdot 10^{-1} \cdot 1/R \quad (1)$$

Нами проведено сравнение расчетной величины α с экспериментальной, полученной при полимеризации метилметакрилата на этой установке при 60–190°. Отношение $\alpha_{\text{расч}}$ к $\alpha_{\text{эксп}}$ не превышает 1,10 и с увеличением температуры приближается к единице.

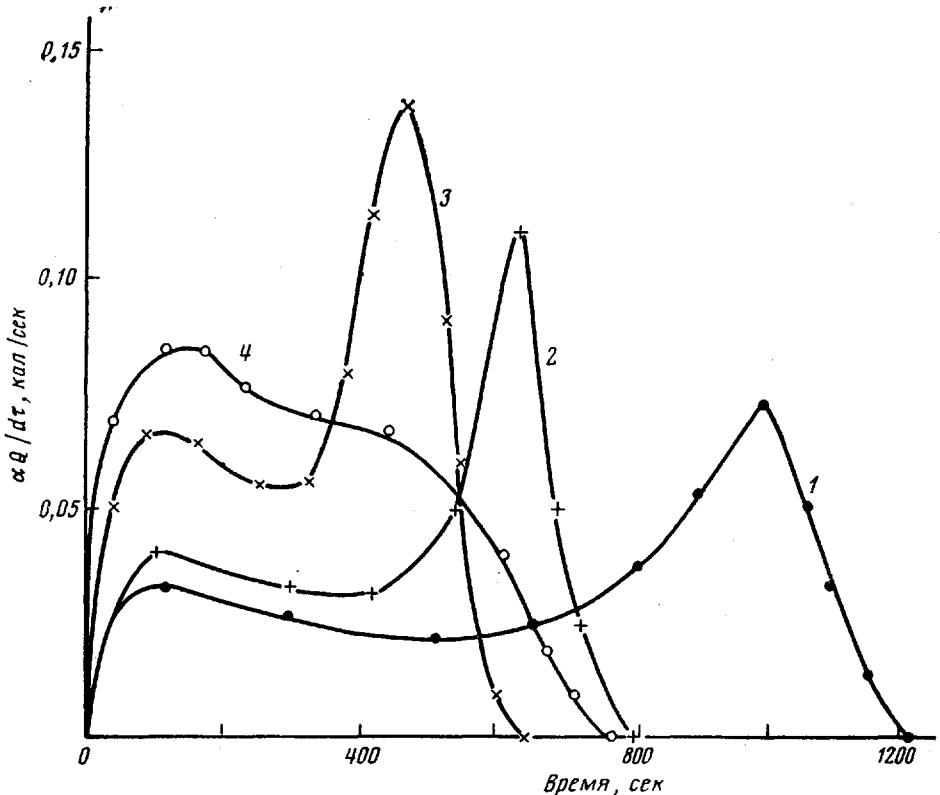


Рис. 3. Термограммы полимеризации метилметакрилата при 130 (1), 140 (2), 150 (3) и 170° (4)

На рис. 3 представлена запись термограмм полимеризации метилметакрилата при различных температурах в присутствии перекиси трет. бутилпербензоата. Площадь $S(\text{мм}^2)$, ограниченная дифференциальной кинетической кривой, пропорциональна количеству выделившегося тепла Q , которое определяли по формуле

$$Q = \alpha \frac{S}{v}, \quad (2)$$

где Q – количество тепла, кал, α – константа прибора, кал/сек·мм, v – скорость движения диаграммной ленты, мм/сек.

Скорость полимеризации $d\Gamma/d\tau$ (%/сек) в изотермических условиях рассчитывают по формуле

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = \frac{\alpha h}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где h – высота отклонения пера самописца, мм; $Q_{\text{теор}}$ – количество тепла, выделяющееся при 100%-ной конверсии данной навески мономера, кал.

При исследовании полимеризации метилметакрилата на данной установке получено значение его теплоты полимеризации, равное 13,5 ккал/моль, что практически совпадает с литературными данными [5, 6]. При увеличении конверсии от 4 до 95% среднеквадратичная ошибка монотонно возрастает от 0,25 до 2,9%.

Таким образом, предложенная установка позволяет с достаточной степенью надежности исследовать кинетику полимеризации винильных мономеров в интервале температур 20–200°.

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
2. Авт. свид. 218486. Бюлл. изобретений, 1968, № 17.
3. М. Ш. Ягфаров, Ж. физ. химии, 43, 1620, 1969.
4. Л. Г. Суровцев, М. А. Булатов, Высокомолек. соед., A14, 2106, 1972.
5. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1972, вып. 2, стр. 68.
6. В. И. Арулин, Л. И. Ефимов, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1970, вып. 2, стр. 74.

УДК 541.64:539.199

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛЯРНЫХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДА

Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. Н.,
Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П.

Сравнительное исследование дипольных моментов макромолекул холестеринового эфира поли-N-метакрилоил-ω-аминолауриновой кислоты (ПХМАЛК) и его мономера позволили высказать предположение о наличии структурной внутримолекулярной организации боковых цепей, реализуемой в разбавленных растворах полимера [1]. Ориентационный порядок в расположении полярных групп макромолекул ПХМАЛК, по-видимому, обусловлен квазисетчатой структурой, образуемой за счет водородных связей между амидными группами, и дисперсионного взаимодействия холестериновых заместителей. Наличие ориентационного порядка должно отразиться на кинетических свойствах макромолекул ПХМАЛК.

С целью анализа этого явления было предпринято изучение релаксации дипольной поляризации растворов ПХМАЛК и других гребнеобразных полимеров, моделирующих отдельные структурные фрагменты макромолекул ПХМАЛК.

В качестве моделей в работе исследованы полиоктадецилметакрилат (ПМА-18), полиоктадецилметакриламид (ПМАА-18), метиловый эфир поли-N-метакрилоил-ω-аминолауриновой кислоты (ПММАЛК), некоторые характеристики которых представлены в таблице.

В качестве объекта, моделирующего гребнеобразный полимер с линейным боковым привеском, был выбран наиболее простой по строению полимер — ПМА-18. Сопоставление ПМА-18 с ПХМАЛК показывает, что характер внутримолекулярного взаимодействия и структурная организация макромолекул ПХМАЛК должны определяться совместным влиянием амидной группы, второй полярной группы COO и сложного гидрофобного холестеринового радикала. С целью выявления вклада каждого типа взаимодействия в молекулярную организацию и релаксационное поведение ПХМАЛК были исследованы ПМАА-18 и ПММАЛК, моделирующие отдельные фрагменты боковых цепей ПХМАЛК.

Синтез всех исследованных в работе полимеров описан в [2–4].

Дипольную релаксацию растворов ПМА-18, ПМАА-18, ПММАЛК и ПХМАЛК в толуоле исследовали при температурах –80 — +100°. При измерениях использовали прибор E-4-7 в диапазоне частот $5 \cdot 10^4$ – 10^7 Гц. В качестве измерительной ячейки применяли конденсатор с платиновыми плоскокпараллельными пластинами. Учитывая ма-