

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:536.6

МАЛОИНЕРЦИОННЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ
КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Суровцев Л. Г., Киселев В. В., Дворцов В. В.,
Волнухин В. В., Хижняк Н. И.

Приводится описание конструкции дифференциального изотермического калориметра для различных кинетических исследований, в частности для изучения процессов фотополимеризации. Калориметр имеет малую постоянную времени, равную 45 сек., и максимальную чувствительность, равную $4,02 \cdot 10^{-6}$ кал·сек⁻¹·мм⁻¹. Время достижения теплового равновесия калориметра от комнатной температуры до 200° составляет 45 мин. Предложен также новый «счетчик» радикалов 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазил и найдено большое значение константы скорости роста цепи при фотополимеризации *n*-феноксibenзилметакрилата в бензоле при 60°.

Для изучения кинетики химических реакций, в частности процессов радикальной полимеризации, часто применяют калориметры адиабатического типа, работающие в режиме, близком к адиабатическому [1-6].

В работе [7] был описан изотермический калориметр для исследования процессов полимеризации, работающий на принципе «теплового моста» [8, 9], позволяющий исследовать длительные процессы в интервале температур 0-200°. Калориметр имеет максимальную чувствительность $2,30 \cdot 10^{-5}$ кал/сек на 1 мм шкалы регистрирующего тепловыделение самописца ЭПП-09МЗ с постоянной времени, равной 175 сек. С помощью этого калориметра можно проводить исследования процессов полимеризации не только при химическом, но и фотосенсибилизированном иници-

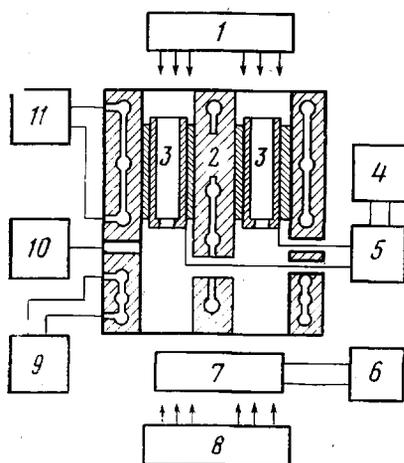


Рис. 1. Блок-схема калориметрической установки:

1 — источник освещения; 2 — измерительный блок калориметра; 3 — цилиндрические медные стаканы с «тепловыми мостами»; 4, 6 — самописцы КСП-4; 5 — усилитель Ф-116/1; 7 — приставка с фотоэлементами; 8 — устройство для прерывистого освещения; 9 — блок быстрого охлаждения калориметра; 10 — вакуумный насос; 11 — блок нагревания калориметра

ровании [10-12], определять теплоемкости веществ [7], теплоты и энтропии плавления [13]. Однако конструкция изотермического калориметра [7] не позволяет проводить кинетические калориметрические исследования, сопровождающиеся изменением оптической плотности реакционной среды. Кроме того, довольно высокая инерционность прибора (постоянная времени калориметрической установки 175 сек.) также препятствует исследованию быстрых химических процессов.

Нами сконструирован и изготовлен дифференциальный изотермический малоинерционный калориметр, блок-схема которого представлена на рис. 1.

Реакционные ячейки плотно вставляются в цилиндрические медные стаканы и в зависимости от конкретных экспериментальных условий представляют собой герметичные алюминиевые либо стеклянные кюветы [7].

Калибровка калориметра осуществляется так же, как и в работе [7]. Была найдена максимальная чувствительность прибора, соответствующая $4,02 \cdot 10^{-6}$ кал.сек $^{-1}$ на 1 мм шкалы самописца КСП-4.

Постоянная времени прибора равна 45 сек. Таким образом, этот калориметр имеет более высокую чувствительность и является значительно менее инерционным, чем калориметр, описанный в работах [7, 14]. Время достижения теплового равновесия калориметра от комнатной температуры до 200° — 45 мин.

Для иллюстрации возможностей этой калориметрической установки мы приводим данные по исследованию ингибированной радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) при 80°. Инициатором процесса радикальной полимеризации служил ДАК, ингибиторами — 1,3,5-трифенилвердазил [15] и 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазил [16]. Кинетику ингибированной радикальной полимеризации исследовали в герметичных стеклянных кюветах с плоскопараллельными стеклянными крышками. На рис. 2 представлены кинетические кривые радикальной полимеризации ММА в присутствии 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазила. Методика эксперимента и расчета такая же, как и в работе [7]. По достижении указанной температуры, о чем свидетельствует выход пера самопишущего тепловыделения устройства на «нулевую» линию, соответствующую первоначальному тепловому равновесию, отмечалось время индукции $t_{инд}$, в течение которого полностью отсутствовала полимеризация ММА и связанное с ней тепловыделение. Одновременно с записью дифференциальной кинетической кривой радикальной полимеризации производили автоматическую запись изменения светопропускания через реакционную ячейку. Источником света служила лампа СВД-120А. Относительное светопропускание в видимой области равнялось 2% и не оказывало помех на ход реакции. Концентрация ДАК составляла $6,1 \cdot 10^{-2}$ моль.л $^{-1}$. Первоначальная окраска

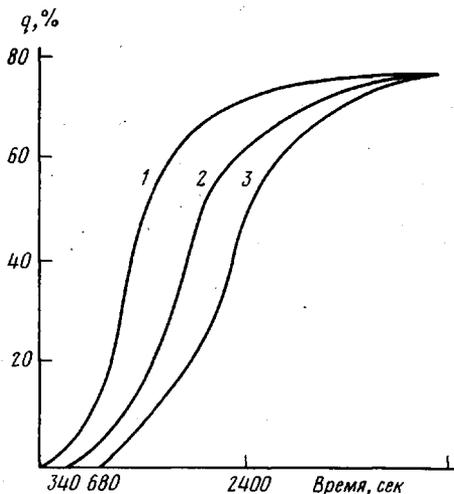


Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации q ММА от времени при 80°

Инициатор ДАК ($6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), 1 — без ингибитора; 2, 3 — с ингибитором 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазилом ($2 \cdot 10^{-3}$, 3 — $2,54 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

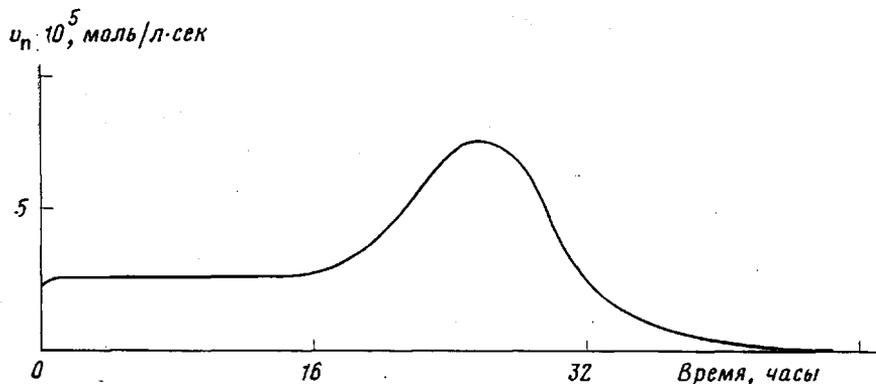


Рис. 3. Дифференциальная кинетическая кривая скорости фотополимеризации ММА при 25°; сенсibilизатор бензил ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

реакционной среды имела зеленый цвет, характерный для растворов 1,3,5-трифенилвердазила и 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазила, которые в течение индукционного периода полимеризации полностью обесцвечивались вследствие алкилирования цианозпропильными радикалами [15, 16]. В табл. 1 представлены значения отношения времени обесцвечивания τ' к времени индукции полимеризации $t_{инд}$ при 70 и 80° в зависимости от концентрации ингибиторов Z .

Таблица 1

Значения τ' и $t_{\text{инд}}$ при различных концентрациях ингибиторов

Ингибитор	T, °C	[Z] · 10 ³ , моль/л	$\frac{\tau'}{t_{\text{инд}}}$
1,3,5-Трифенилвердазил	70	0,60	0,948
		1,24	0,934
		2,58	0,930
1-(2-Метилтетразолил-5)- 3,5-дифенилвердазил	70	1,27	1,000
		2,54	1,000
	80	1,18	1,060
		1,27	1,000
		2,54	0,998
		5,08	1,000
12,60	1,010		

Таблица 2

Кинетические характеристики полимеризации ММА при разных концентрациях 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазила

T, °C	[Z] · 10 ³ , моль/л	$t_{\text{инд}}$, сек.	$v_{\text{и}} \cdot 10^4$, моль/л · сек	$k_{\text{и}} \cdot 10^4$, сек ⁻¹
70	1,27	1200	1,06	1,74
	2,54	2400		
80	1,18	300	3,83	6,28
	1,27	340		
	2,54	680		
	5,08	1360		
	12,60	3200		

В табл. 2 приводятся данные индукционных периодов процесса радикальной полимеризации ММА в зависимости от концентрации 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазила, а также значения констант и скоростей иницирования, вычисленных по формулам [17]: $v_{\text{и}} = \mu ([Z]/t_{\text{инд}})$; $k_{\text{и}} = (v_{\text{и}}/[I])$, где μ — стехиометрический коэффициент для 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазила, равный единице; $k_{\text{и}}$ — константа скорости иницирования (сек⁻¹), $[I]$ — концентрация инициатора (моль · л⁻¹).

Из данных табл. 2 видно, что между концентрацией ингибитора и временем индукции имеется очень хорошее соответствие, что позволяет считать 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазил «счетчиком» радикалов в процессе радикальной полимеризации [16]. Кинетические параметры процесса радикальной полимеризации *n*-феноксибензилметакрилата, полученного согласно работе [18], имеют следующие значения: концентрация мономера $[M] = 3,12$ моль/л, порядок по сенсibilизатору $n = 0,51$, скорость иницирования $v_{\text{и}} \cdot 10^4 = 6,46$ моль/л · сек, скорость полимеризации $v_{\text{п}} \cdot 10^5 = 18,9$ моль/л · сек, концентрация радикалов $[R^{\cdot}] \cdot 10^3 = 35,5$ моль/л, время жизни растущего радикала $\tau = 5,50$ сек., константа скорости роста $k_{\text{р}} = 1750$ л/моль · сек, константа скорости обрыва $k_{\text{о}} \cdot 10^{-6} = 5,11$ л/моль · сек, теплота полимеризации $H = 12,7$ ккал/моль. Фотополимеризацию *n*-феноксибензилметакрилата проводили при 60° в бензоле до глубины превращения мономера $3 \pm 0,5\%$. Сенсibilизатором служил бензил $[I] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Методика расчета кинетических параметров полимеризации такая же, как в работах [7, 19]. Периоды освещения и затемнения были одинаковы, продолжительность интервала равнялась 1,87; 3,75; 7,50; 15 сек.

Обращает на себя внимание большее значение $k_{\text{р}}$ при полимеризации *n*-феноксибензилметакрилата.

С целью иллюстрации возможности использования дифференциального изотермического калориметра для длительных химических процессов на рис. 3 приведена дифференциальная кинетическая кривая скорости фотополимеризации ММА, сенсibilизированной бензолом, при 25° до глубины превращения 97%.

В работе использовали мономеры, трижды перегнаные в токе азота [20] с последующей дегазацией от кислорода. ДАК и бензил были трижды перекристаллизованы из метанола, т. пл. 103 и 95° соответственно, бензол очищали согласно методи-

ке [21]. Трифенилвердазил был получен согласно работе [22] и трижды перекристаллизован из метанола, т. пл. 141°, 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилвердазил — согласно работе [16] и трижды перекристаллизован из ацетона, т. пл. 134°.

Тюменский
государственный
университет

Поступила в редакцию
21 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 1, 1936, 1959.
2. Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
3. Г. В. Королев, Авт. свид. 137304, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 7, 48.
4. Г. В. Королев, З. А. Карапетян, Пласт. массы, 1965, № 11, 51.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 125.
6. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 185.
7. Л. Г. Суrowцев, М. А. Булатов, Высокомолек. соед., А14, 2108, 1972.
8. М. Ш. Ягфаров, Авт. свид. 218486, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 17, 8.
9. М. Ш. Ягфаров, Ж. физ. химии, 43, 1620, 1969.
10. Л. Г. Суrowцев, М. А. Булатов, К. А. Чарушников, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 46, 2684, 1972.
11. М. А. Булатов, К. А. Чарушников, Л. Г. Суrowцев, С. С. Спасский, Пласт. массы, 1975, № 1, 11.
12. М. А. Bulatov, S. S. Spasskii, L. G. Surovtsev, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1973, № 42, 393.
13. А. И. Тарасов, Т. А. Симицына, В. М. Серебрякова, Л. Г. Суrowцев, Высокомолек. соед., Б17, 176, 1975.
14. Б. П. Мананников, В. Н. Панкратов, Ж. физ. химии, 3, 787, 1972.
15. М. Kinoskita, Y. Miura, Makromolek. Chem., 124, 211, 1968.
16. Л. Г. Суrowцев, В. П. Щипанов, В. В. Киселев, Н. И. Доронина, Авт. свид. 591469, 1978; Бюлл. изобретений, 1978, № 5.
17. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 35.
18. К. А. Чарушников, М. А. Булатов, Л. Г. Суrowцев, Авт. свид. 416345, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 7.
19. K. Yokota, M. Kani, Y. Ishii, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1325, 1968.
20. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. V. Bevilacqua, E. I. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
21. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 268.
22. R. Kuhn, H. Trischmann, Monatsh. Chem., 95, 457, 1964.

A LOW INERTIAL DIFFERENTIAL ISOTHERMAL CALORIMETER FOR THE INVESTIGATION OF PHOTOPOLYMERIZATION PROCESSES

Surovtsev L. G., Kiselev V. V., Dvortsov V. V.,
Volnukhin V. V., Khizhnyak N. I.

Summary

A description is presented of the construction of a differential isothermal calorimeter for different kinetic investigations, in particular, for the study of photopolymerization processes. The calorimeter has a small time constant, equal to 45 sec., and the maximum sensitivity, equal to $4.02 \cdot 10^{-6}$ cal/sec $^{-1}$ mm $^{-1}$. The time, necessary to attain the calorimeter heat equilibrium from the room temperature to 200° is 45 minutes. A new «counter» of radicals of 1-(2-methyltetraisoilyl-5)-3,5-diphenyl-*o*-dazyl is also proposed and a large value of the chain propagation rate constant is found at the photopolymerization of *n*-phenoxybenzylmethacrylate in benzene at 60°.