

УДК 541.64:536.6

ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ДАННЫХ КИНЕТИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ГЛУБОКИХ СТАДИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 1995 г. А. А. Ильин, А. Л. Струнников, И. В. Голиков

Ярославский государственный технический университет
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 27.01.95 г.

Проанализировано влияние погрешности в определении теплоты полимеризации на результаты кинетических измерений и показано, что при высоких конверсиях достоверность кинетических данных, полученных калориметрическим методом, часто является сомнительной.

Кинетическая калориметрия, обладая целым рядом достоинств (прецизионность, относительная простота полной автоматизации измерений и расчетов, наличие хорошо разработанной приборной базы) заслуженно стала одним из основных методов исследования кинетики и механизма полимеризационных процессов [1].

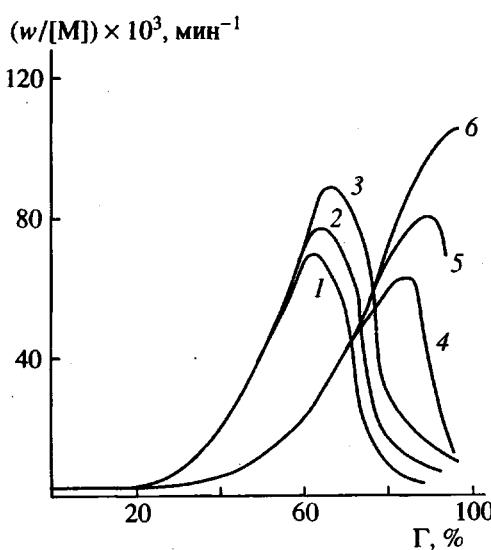
Однако проведенный нами анализ влияния погрешности в определении теплоты полимеризации Q (базового параметра при обработке калориметрических данных) на результаты кинетических измерений показал, что достоверность калориметрического метода на глубоких стадиях полимеризации существенно ограничена. На примере полимеризации типичного мономера ММА нами показано (рисунок), что при варьировании величины Q в достаточно узких пределах, близких к погрешности определения самой Q , достоверность кинетических измерений резко падает при глубинах Г конверсии выше 80 - 85%. При полимеризации в массе (кривые 1 - 3) это проявляется как разброс приведенных скоростей полимеризации $w/[M]$ ($[M]$ – текущая концентрация мономера) в интервале более, чем 100% (при $\Gamma = 80\%$). При полимеризации в растворителе (кривые 4 - 6) наблюдается даже качественное различие вида кинетических кривых: автоторможение, четко проявляющееся на кривых 4 и 5 в области $\Gamma \geq 85\%$, полностью исчезает на кривой 6. При этом видно, что качественное изменение вида кривой происходит вследствие варьирования величины Q при обработке данных в пределах всего 2.1 кДж/моль ($Q = 54.6$ и 56.7 кДж/моль для кривых 6 и 5 соответственно!).

О пределах погрешности при определении величины Q можно судить, сравнив, например, результаты, полученные для полимеризации MMA разными авторами: 50.2 кДж/моль [2] и 58.9 кДж/моль [3]. Кроме того, следует учитывать возможное изменение Q в ходе полимеризации вследствие изменения свойств среды и, следовательно, вкладов в

Q теплоты взаимодействия компонентов реакционной системы (мономера, полимера, растворителя) по мере изменения их соотношения. И хотя вклады этих теплот малы по сравнению с величиной теплоты полимеризации, даже они способны существенно повлиять на достоверность кинетических измерений при высоких Γ , поскольку, как видно из рисунка, изменение Q даже на 2.1 кДж/моль приводит к погрешности 50 - 100% в определении значения $w/[M]$ при $\Gamma \geq 80\%$.

Проведенные оценки представляются весьма существенными и могут служить предостережением исследователям, строящим свои выводы на данных калориметрического метода.

Для расчетов были использованы результаты измерений, полученных на одном из лучших кинетических калориметров – микрокалориметре



Кинетические кривые полимеризации MMA при 333 К в блоке (1 - 3) и в 20%-ном растворе бензола (4 - 6) при выбранных для расчета значениях $Q = 56.7$ (1); 54.6 (2); 52.5 (3); 58.8 (4); 56.7 (5) и 54.6 кДж/моль (6).

ДАК-1-4-М, типа "Кальве", конструкции ИХФ РАН. Методика полимеризации описана в работах [4, 5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.

2. Tong L.K.J., Kenyon W.O. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 8. P. 1355.
3. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 787.
4. Карапетян З.А., Смирнов Б.Р., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1969.
5. Смирнов Б.Р., Карапетян З.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 24. № 6. С. 695.

Reliability of Kinetic Calorimetry at High Polymerization Conversions

A. A. Il'in, A. L. Strunnikov, and I. V. Golikov

*State Technical University
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl', 150053 Russia*

Abstract – The effect of uncertainty in determination of the heat of polymerization on the basis of the results of kinetic measurements is analyzed. At high conversions, the data on the polymerization kinetics obtained by calorimetric methods are frequently unreliable.

Сдано в набор 23.06.95 г.
Офсетная печать

Подписано к печати 19.09.95 г.
Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 14,5 тыс. Уч.-изд. л. 21.3 Бум. л. 12.0
Тираж 590 экз.

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}
Зак. 3112