



УДК 547.661.729+537(07)

Оценка погрешностей дилатометрического метода исследования инициаторов и мономеров

С.Г. Стёпин, Е.Л. Стёпина, Ф.П. Коршиков

Дилатометрический метод широко используется в научных исследованиях для определения кинетических параметров полимеризации мономеров [1] и может быть использован для оценки качества инициаторов полимеризации [2,3], стабилизаторов полимерных материалов [4], витаминов-антиоксидантов [5].

Для выяснения возможности использования дилатометрических методов в метрологии в настоящей работе проведена оценка погрешностей различных стадий дилатометрических измерений.

Дилатометрический метод основан на регистрации уменьшения объема системы во времени при полимеризации, которое происходит из-за того, что плотность образующегося полимера превосходит плотность мономера.

Общая погрешность дилатометрических измерений складывается из погрешностей определения объема рабочей ячейки, измерительного капилляра, приготовления раствора и измерения скорости полимеризации. Общая погрешность метода может быть оценена по величине погрешности определения энергии активации иницирования полимеризации.

Оценка погрешностей измерения объемов рабочих ячеек дилатометров проводилась следующим образом. Дилатометр заполнялся очищенной ртутью, которая затем выпивалась в предварительно взвешенный бюкс.

Объем рабочей ячейки рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{я}} = \frac{m_1 - m_2}{\rho} - V_{\text{к}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{я}}$ – объем рабочей ячейки (мл);

$V_{\text{к}}$ – объем ртути в измерительном капилляре (мл);

m_1 – масса ртути с бюксом (г);

m_2 – масса бюкса (г);

ρ – плотность ртути (г/мл).

В связи с тем, что прямые измерения однократные и независимые, то случайные погрешности измерений равны нулю, а приборные погрешности и погрешности округления одинаковы, так как измерения проводили на одних и тех же приборах. Определение погрешностей прямых измерений [6, 7] проводили по следующим формулам:

1. Определение погрешности измерения массы ртути:

$$\Delta m_{np} = \frac{\lambda_p}{3} \delta = \frac{2,6}{3} \delta; \quad \Delta m_{окр} = P \frac{h}{2} = 0,99 \frac{h}{2}$$

$$\Delta m = \sqrt{\Delta m_{np}^2 + \Delta m_{окр}^2}, \quad (2)$$

где Δm_{np} – приборная погрешность;

$\Delta m_{окр}$ – погрешность округления (отсчета);

λ_p – коэффициент, зависящий от доверительной вероятности P (при $P = 0,99$ $\lambda_p = 2,6$);

δ – предельная абсолютная погрешность прибора;

P – доверительная вероятность;

h – интервал округления.

2. Определение погрешности измерения объема ртути в капилляре:

$$\Delta V_{K.окр} = P \frac{h}{2} = 0,99 \cdot \frac{h}{2}; \quad \Delta V_{K.нр} = \frac{\lambda_p}{3} \delta = \frac{2,6}{3} \cdot \delta;$$

$$\Delta V_k = \sqrt{\Delta V_{K.окр}^2 + \Delta V_{K.нр}^2}, \quad (3)$$

где ΔV_{np} – приборная погрешность;

$\Delta V_{окр}$ – погрешность округления (отсчета).

Определение погрешностей косвенной величины V_x (см. формулу 1) производилось по следующим формулам:

$$\frac{\partial V_x}{\partial m_1} \Delta m_1 = \frac{1}{\rho} \Delta m_1; \quad \frac{\partial V_x}{\partial m_2} \Delta m_2 = -\frac{1}{\rho} \Delta m_2;$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial \rho} \Delta \rho = -\frac{m_1 - m_2}{\rho^2} \Delta \rho; \quad \frac{\partial V_x}{\partial V_k} \Delta V_k = -\Delta V_k,$$

где $\Delta \rho$ – погрешность округления константы (плотности ртути) (г/мл).

$$\Delta V_x = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_1}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_2}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{m_1 - m_2}{\rho^2} \cdot \Delta \rho\right)^2 + \Delta V_k^2}. \quad (4)$$

Измерение относительной скорости изменения объемов мономеров проводилось по следующей формуле:

$$\omega = \frac{V_u}{V_o \cdot t}, \quad (5)$$

где ω – относительная скорость изменения объема мономера;

V_u – уменьшение объема мономера в измерительном капилляре;

V_o – начальный объем мономера;

t – время измерения.

Начальный объем мономера V_o в dilatометре определялся как сумма объема ячейки V_x и капилляра V_k . Следовательно, погрешность ΔV_o будет равна:

$$\Delta V_o = \sqrt{\Delta V_x^2 + \Delta V_k^2},$$

где ΔV_x и ΔV_k определялись по формулам (3) и (4).

Погрешность измерения уменьшения объёма в капилляре V_k определялась по формуле (3).

Определение погрешностей косвенной величины ω (см. формулу 5) производилось по следующим формулам:

$$\ln \omega = \ln V_u - \ln V_o - \ln t ;$$

$$\frac{\partial(\ln \omega)}{\partial(V_u)} \Delta V_u = \frac{\Delta V_u}{V_u}; \quad \frac{\partial(\ln \omega)}{\partial V_o} \Delta V_o = -\frac{\Delta V_o}{V_o};$$

$$\frac{\partial(\ln \omega)}{\partial t} \Delta t = -\frac{\Delta t}{t};$$

$$\varepsilon_\omega = \frac{\Delta \omega}{\omega} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_u}{V_u}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_o}{V_o}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2},$$

где ω и $\Delta \omega$ – относительная скорость изменения объёма мономера и абсолютная погрешность измерения скорости соответственно.

Погрешности вышеуказанных величин сведены в таблицу 1.

Таблица 1

№	V_u , мл	ΔV_u , мл	ε_{V_u} , %	ΔV_o , мл	ε_{V_o} , %	ε_ω , %
1	1,880	0,001	0,053	0,0014	0,07	1,8-2,5
2	3,135	0,001	0,047	0,0014	0,06	1,8-2,5
3	3,039	0,001	0,039	0,0014	0,04	1,4-1,8
4	4,167	0,001	0,024	0,0014	0,03	0,9-1,6
5	4,791	0,001	0,021	0,0014	0,03	0,9-1,5
6	5,520	0,001	0,018	0,0014	0,03	0,7-1,5
7	4,196	0,001	0,024	0,0014	0,03	0,9-1,6
8	5,201	0,001	0,019	0,0014	0,03	0,7-1,5
9	11,558	0,002	0,017	0,0020	0,02	0,3-0,8
10	16,667	0,014	0,08	0,0140	0,08	не измеряли

Разброс значений E_ω приведены для 9 инициаторов полимеризации стирола: пероксида дикумила (ПДК), трет-бутилпербензоата (ТБПБ), пероксида лауроила (ПЛ), дитрет-бутилпероксида (ДТБП), азодиизобутиронитрила (АИБН), монопероксида (МП), пероксида метилэтилкетона (МЭК), гидропероксида кумила (ГПК), триглюкокса 36-CD (ТГ). Для растворов мономеров в толуоле, кумоле и диоксане ε_ω изменяется от 1,7 до 3 %.

Концентрации при приготовлении растворов рассчитывались по следующей формуле:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V \cdot M}, \quad (6)$$

где m_2 – масса бюкса с инициатором (г);

m_1 – масса бюкса (г);

V – объем мономера (мл);

M – молярная масса инициатора (г/моль).

Определение погрешностей концентраций при приготовлении растворов проводилось по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \ln c &= \ln(m_2 - m_1) - \ln 1000 - \ln V - \ln M ; \\ \frac{\partial(\ln c)}{\partial m_1} \Delta m_1 &= \frac{-\Delta m_1}{m_2 - m_1} ; \quad \frac{\partial \ln c}{\partial m_2} \Delta m_2 = \frac{\Delta m_2}{m_2 - m_1} ; \\ \frac{\partial(\ln c)}{\partial V} \Delta V &= -\frac{\Delta V}{V} ; \quad \frac{\partial(\ln c)}{\partial M} \Delta M = -\frac{\Delta M}{M} ; \\ \varepsilon_c &= \frac{\Delta c}{c} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_1}{m_2 - m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_2}{m_2 - m_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2} , \end{aligned} \quad (7)$$

где ε_c – относительная погрешность определения концентрации;

ΔM – погрешность константы определения молярной массы (0,005 г/моль);

Δm – погрешность в определении массы, вычисляемая по формуле (2).

Погрешности при приготовлении растворов сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Инициатор	ПД К	ТБП Б	ПЛ	ДТБП	АИБ Н	МП	МЭ К	ГПК	ТГ
ε_c , %	0,92	1,00	0,86	1,20	1,10	0,99	0,83	1,20	0,86

Для характеристики погрешностей, вызванных разными условиями очистки и хранения мономеров и инициаторов, была проведена оценка погрешностей констант скоростей иницирования полимеризации стирола, метилметакрилата, бутилметакрилата и скорости полимеризации винилацетата в присутствии АИБН.

Обработку погрешностей результатов параллельных дилатометрических измерений проводили по методике для прямых измерений [6, 7]:

1. Вычисляем среднеарифметическое значение n измерений констант скоростей иницирования полимеризации:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i .$$

2. Находим погрешность отдельных измерений:

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x} .$$

3. Вычисляем квадраты погрешностей отдельных измерений $(\Delta x_i)^2$.

4. Определяем среднеквадратичное отклонение:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

5. Находим границы доверительного интервала для значения надежности $P = 0,95$:

$$\Delta x = t_{n;0,95} \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

6. Оцениваем относительную погрешность:

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\bar{x}} 100\%$$

Определение точности dilatометрических измерений проводили на тщательно очищенных мономерях (стирол, метилметакрилат, бутилметакрилат, винилацетат). В качестве инициатора использовали трижды перекристаллизованный АИБН.

Определение погрешности dilatометрических измерений в стироле при 60°C приведено в таблице 3.

Таблица 3

№	V_0 , мл	$C_{\text{АИБН}}$, моль/л	$K_n \cdot 10^5$, с ⁻¹	$\bar{K}_n \cdot 10^5$, с ⁻¹	ΔK_n , с ⁻¹	ε , %
1	4,333	0,01	1,814	1,780	0,047	2,64
2	4,333	0,01	1,814			
3	4,333	0,01	1,814			
4	4,335	0,01	1,813			
5	4,335	0,01	1,813			
6	4,327	0,01	1,744			
7	2,052	0,02	1,623			
8	4,326	0,01	1,738			
9	4,337	0,01	1,815			
10	4,333	0,01	1,814			

Определение погрешности dilatометрических измерений в метилметакрилате при 50°C приведено в таблице 4.

Таблица 4

№	V_0 , мл	$C_{\text{АИБН}}$, моль/л	$K_n \cdot 10^5$, с ⁻¹	$\bar{K}_n \cdot 10^5$, с ⁻¹	$\Delta K_n \cdot 10^5$, с ⁻¹	ε , %
1	5,696	0,01	3,013	2,972	0,054	1,81
2	5,690	0,01	2,893			
3	5,696	0,01	3,006			
4	5,690	0,01	2,997			
5	5,690	0,01	2,892			
6	4,349	0,01	3,000			
7	4,349	0,01	3,000			

Определение погрешности дилатометрических измерений в метилметакрилате при 60°C приведено в таблице 5.

Таблица 5

№	V_0 , мл	$C_{\text{АИБН}}$, МОЛЬ/Л	$K_n \cdot 10^5$, с ⁻¹	$\bar{K}_n \cdot 10^5$, с ⁻¹	$\Delta K_n \cdot 10^5$, с ⁻¹	ε , %
1	2,283	0,01	1,120	1,145	0,11	0,96
2	2,058	0,01	1,040			
3	2,050	0,01	1,150			
4	2,050	0,01	1,147			
5	2,050	0,01	1,150			
6	2,050	0,01	1,151			
7	2,050	0,01	1,470			
8	2,050	0,01	1,150			

Как видно из данных таблицы 5, дилатометрические измерения в метилметакрилате характеризуются более высокой точностью и воспроизводимостью, чем для стирола. Особый интерес вызовет тот факт, что для метилметакрилата результаты измерений, полученные с разными образцами метилметакрилата и в разное время, практически не различаются, что делает метилметакрилат более привлекательным для проведения дилатометрических измерений по сравнению со стиролом.

Определение точности дилатометрических измерений в бутилметакрилате при 50 и 60°C приведено в таблицах 6, 7 соответственно.

Таблица 6

№	V_0 , мл	$C_{\text{АИБН}}$, МОЛЬ/Л	$K_n \cdot 10^6$, с ⁻¹	$\bar{K}_n \cdot 10^6$, с ⁻¹	$\Delta K_n \cdot 10^6$, с ⁻¹	ε , %
1	4,327	0,012	1,92	1,89	0,029	1,52
2	—	0,012	1,93			
3	—	0,012	1,87			
4	—	0,012	1,91			
5	4,335	0,012	1,94			
6	—	0,012	1,87			
7	—	0,012	1,84			
8	—	0,012	1,83			
9	—	0,012	1,87			
10	—	0,012	1,87			

Таблица 7

№	V_0 , мл	$C_{\text{АИБН}}$, МОЛЬ/Л	$K_n \cdot 10^6$, С ⁻¹	$\bar{K}_n \cdot 10^6$, С ⁻¹	$\Delta K_n \cdot 10^6$, С ⁻¹	ε , %
1	2,048	0,012	7,13	6,95	1,1	1,58
2	2,048	0,012	6,97			
3	2,050	0,012	6,72			
4	2,048	0,012	6,77			
5	2,050	0,012	7,13			
6	2,050	0,012	6,97			
7	2,050	0,015	7,00			
8	2,050	0,015	6,89			
9	2,050	0,015	7,00			

Определение погрешности dilatометрических измерений в винилацетате при 50 и 60°C вычисляли по значениям ω_n . Данные сведены в таблицы 8, 9.

Таблица 8

№	V_0 , мл	$C_{\text{АИБН}}$, МОЛЬ/Л	$\omega_n \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л·С	$\bar{\omega} \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л·С	$\Delta \omega \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л·С	ε , %
1	2,028	0,01	5,07	5,20	1,72	33
2	2,028	0,01	5,07			
3	2,052	0,01	5,47			

Таблица 9

№	V_0 , мл	$C_{\text{АИБН}}$, МОЛЬ/Л	$\omega_n \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л·С	$\bar{\omega} \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л·С	$\Delta \omega \cdot 10^4$, МОЛЬ/Л·С	ε , %
1	2,046	0,01	1,42	1,40	2,6	18,6
2	2,046	0,01	1,42			
3	2,366	0,01	1,36			

Как видно из данных таблиц 8 и 9, значения скоростей полимеризации и, соответственно, констант скоростей, невозможно принять для оценки качества винилацетата из-за высокой погрешности определения вышеуказанных параметров.

Более объективной характеристикой для винилацетата является относительное уменьшение объема за определенное время. Для 50°C оптимальным является 70 минут, для 60°C – 45 минут. Данные по определению погрешностей измерений при 50 и 60°C приведены в таблицах 10, 11 соответственно.

Таблица 10

№	$v_{отн},$ %	$\bar{v}_{отн},$ %	$\Delta v_{отн},$ %	$\varepsilon,$ %
1	3,50	3,55	0,22	6,2
2	3,50			
3	3,65			

Таблица 11

№	$v_{отн},$ %	$\bar{v}_{отн},$ %	$\Delta v_{отн},$ %	$\varepsilon,$ %
1	2,44	2,39	0,23	9,6
2	2,44			
3	2,28			

Конечным результатом кинетических измерений является определение энергии активации реакций иницирования полимеризации. Ее определяют исходя из значений констант скоростей иницирования полимеризации при различных температурах. Температурная зависимость константы скорости иницирования полимеризации (K_u) описывается уравнением Аррениуса:

$$K_u = A_u e^{\frac{E_u}{RT}}, \quad (8)$$

где A_u – предэкспоненциальный множитель (c^{-1});

E_u – энергия активации (Дж/моль);

R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К);

T – термодинамическая температура (К).

Прологарифмировав уравнение Аррениуса, можно привести его к уравнению прямой $y=ax+b$:

$$\ln K_u = \ln A_u - \frac{E_u}{RT}, \quad (9)$$

где $y = \ln K_u$, $b = \ln A_u$, $a = -E_u/R$, $x = 1/T$.

Обработав прямую методом наименьших квадратов [8], получим:

$$a = \frac{1}{D} \sum_i (x_i - \bar{x}) y_i;$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x};$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i x_i;$$

$$D = \sum_i (x_i - \bar{x})^2;$$

$$(\Delta a)^2 \approx \frac{1}{D} \cdot \frac{\sum d_i^2}{n-2};$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i;$$

$$d_i = y_i - ax_i - b;$$

$$(\Delta c)^2 \approx \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{D}\right) \frac{\sum d_i^2}{n-2}.$$

По вышеприведенным формулам рассчитаны значения энергий активации инициирования полимеризации стирола и погрешности определения энергий активации, которые приведены в таблице 12.

Таблица 12

Инициатор	ПД К	ТБП Б	ПЛ	ДТБ П	АИ БН	МП	МЭ К	ГП К	ТГ
E_n , кДж/моль	200, 7	140, 5	123, 1	188, 1	116, 8	129, 3	86,6	108, 9	113, 0
ΔE_n , кДж/моль	4,0	2,7	3,2	4,8	6,8	5,8	1,9	4,9	1,1
ε_n , %	1,99	1,92	2,60	2,54	5,83	4,49	2,19	4,50	0,96

Как видно из данных таблицы 12, относительная погрешность в определении энергий активации для большинства инициаторов составляет 2-2,5%, для ТГ – около 1%, для АИБН и МП – 4,5-5,8%.

Аналогичным образом определены значения энергий активации и погрешностей энергий активации в процессе полимеризации метилметакрилата, которые сведены в таблицу 13.

Таблица 13

Инициатор	ТБПБ	ПЛ	АИБН	МЭК	ГПК	ТГ
E_n , кДж/моль	140,16	129,34	129,45	98,44	76,6	121,40
ΔE_n , кДж/моль	0,83	2,83	0,07	1,50	–	0,04
ε_n , %	0,59	2,19	0,05	1,52	–	0,03

Как видно из данных таблицы 13, метилметакрилат является более удобным мономером для оценки качества инициаторов полимеризации, чем стирол. У трех из пяти

исследованных инициаторов относительная погрешность в определении энергии активации составляет 0,03-0,59%, для МЭК и ПЛ – 1,5-2%.

Анализ погрешностей различных этапов дилатометрического метода показал, что для исследования инициаторов и мономеров необходимо использовать дилатометры с объемом рабочей ячейки 4-6 мл, что обеспечивает измерение с относительной погрешностью 1-1,5%. Дилатометр с объемом рабочей ячейки 2-3 мл можно использовать для оценки качества новых, дефицитных и дорогостоящих веществ.

Дилатометры с объемом рабочей ячейки 6-10 мл целесообразно использовать для оценки качества растворителей и ингибиторов.

Для исследования активных ингибиторов необходимо использовать дилатометры объемом рабочей ячейки 10-16 мл.

Оптимальная концентрация инициаторов 0,01 моль/л. Для оценки качества активных инициаторов и инициаторов средней активности целесообразно использовать метилметакрилат. Универсальным мономером является стирол, но его целесообразно использовать для оценки качества инициаторов средней или слабой активности.

Таким образом, исходя из анализа погрешностей различных стадий дилатометрического метода, можно сделать вывод, что дилатометрический метод является перспективным методом оценки качества органических соединений, используемых в полимеризационных процессах.

Работа профинансирована Межвузовской программой фундаментальных исследований Республики Беларусь «Метрологическое обеспечение качества». Тема: «Исследование дилатометрических методов для оценки качества органических соединений».

Л и т е р а т у р а

1. **Браун Д., Шердрон Г., Керн В.** Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М. 1976. – 256 с.
2. **Стёпин С.Г., Стёпина О.С.** Дилатометрический метод контроля качества пероксидов // Международная научно-техническая конференция «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности». Минск, БГТУ. 1999, С. 371-373.
3. **Стёпин С.Г., Стёпина Е.Л., Дикусар Е.А.** Исследование иницирующей активности ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол // Веснік ВДУ, 2001, №1. С. 78-83.
4. **Стёпин С.Г., Опарин Д.А., Стёпина О.С.** Исследование антирадикальной и антиокислительной активности некоторых азот - и серосодержащих гетероциклов // 1 Всероссийская конференция по химии гетероциклов памяти А.Н. Коста. Суздаль. 2000. С. 361.
5. **Стёпина О.С.** Исследование витаминов-антиоксидантов дилатометрическим методом // Материалы 53-й итоговой конференции студентов и молодых ученых ВГМУ «Современная медицина и фармация (теоретические и практические аспекты)». Витебск, 2001. С. 291-292.
6. Физический практикум // Под редакцией **Г.С. Кембровского**. Минск. 1986. – 350 с.
7. **Коришиков Ф.П., Жидкевич В.И.** Обработка экспериментальных данных в физическом практикуме (методические указания). Витебск. 2000. – 19 с.
8. **Сквайрс Дж.** Практическая физика. М. 1971. – 246 с.