

用热差分析法测定丁二烯定向聚合的 活化能及反应级数*

王佛松 江家奇 余賦生 廖玉珍*

(中国科学院应用化学研究所)

近年来文献上见到一些利用热差分析方法进行反应动力学研究的工作。如Murray等应用这一方法研究粘土的热分解时,得到了一个一级反应的规律^[1]; Kissinger 利用热差分析方法研究了方解石等的热分解动力学,所得结果与等温法获得的数据相当一致^[2]; Borchartd 等研究了某些偶氮盐的均相分解反应动力学,所得结果与其他方法得到的数据比较,也很符合^[3]。类似的研究还见到一些报导^[4,5]。然而,利用热差分析方法研究聚合反应动力学的工作,在文献中尚未见到。本工作报导应用这一方法研究丁二烯在 $\text{NiAc}_2 \cdot 2\text{Py}^{**}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 及 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 催化系统中聚合动力学的初步结果。

实 验 部 分

聚合及测定装置主要由反应容器、热差曲线记录仪及加热水槽等部分组成。反应容器包括两个装有电磁搅拌器的直径约45毫米、高约130毫米的磨口玻璃瓶,磨口盖上各有两个小支管,一个插入装于毛细管中的热电偶(康铜-铜热电偶,直径各为0.1毫米),另一支管用加入反应物或参比液体(液体石蜡)之用。反应瓶在加入反应物之前,在红外灯烘烤下抽真空(<1 毫米汞柱)及充氮气处理。聚合时产生的温差电动势用EWC-02型自动电子电位计(大华仪表厂出品,经改装后零点在中間,记录范围为 ± 0.6 毫伏,起动电压 <20 微伏)记录下来,典型的温差曲线如图1所示。水槽温度用加热器控制,其温度用校正过的温度计读出,可读到 0.1°C 。水槽升温速度取决于实验要求,一般为每分钟升高 $1.7-2.7^\circ$,其偏差通常不超过 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

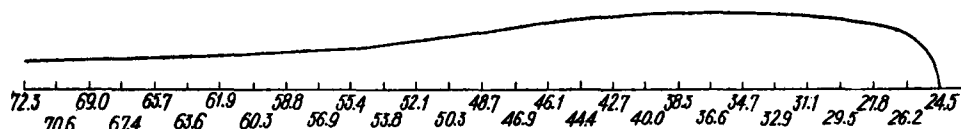


图1 丁二烯在 $\text{NiAc}_2 \cdot 2\text{Py}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 催化剂中聚合时的温差曲线

采用 Borchartd 提出的简化公式计算反应速度常数^[3]

$$k = \left[\frac{AV}{n_0} \right]^{x-1} \frac{\Delta T}{(A-a)^x} \quad (1)$$

式中: A ——整个温差曲线下的面积(平方厘米),它与放出的热量成正比; V ——反应溶液总体积(升); n_0 ——反应物(单体)的起始克分子数; x ——反应级数; ΔT ——在时间

* 1963年11月21日收到。赵洪任同志参加部分实验工作。

** 在本文中以 Ac 表示乙酰基丙酮基; Py 代表吡啶分子。

t 时的温差曲线峰高(厘米), 在条件一定时, 它与升温速度成正比; a ——在时间 $0-t$ 间温差曲线下的面积(平方厘米)。根据 Borchardt 的假定, 计算活化能时, 温度采用水槽温度。我们所作空白实验表明, 水槽温度基本上是与反应物或参比物温度一致的。

结 果 及 讨 论

我们首先研究了丁二烯在 $\text{NiAc}_2 \cdot 2\text{Py}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 系统中的聚合动力学, 其温度曲线如图 1 所示。根据欧阳均等的工作^[6], 丁二烯在类似的系统中聚合时, 反应对单体为一级反应, 活化能为 8.0 千卡/克分子。因此, 我们先按一级反应用公式(1)计算反应速度常数, 结果列于表 1 中。

表 1 丁二烯在 $\text{NiAc}_2 \cdot 2\text{Py}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 系统中聚合的一级反应速度常数

温度, $^{\circ}\text{C}$	$k \times 10^3, \text{秒}^{-1}$	温度, $^{\circ}\text{C}$	$k \times 10^3, \text{秒}^{-1}$
34.7	1.71	44.4	2.60
36.6	1.86	46.1	2.82
40.0	2.17	48.7	3.22
42.7	2.39	50.3	3.46

图 2 表示 $\frac{1}{T}$ 与 $\ln k$ 之间有很好的线性关系。这证明我们所选 x 值的正确性, 即反应对单体为一级。根据图 2 直线的斜率, 求得反应的活化能为 8.6 千卡/克分子, 与用膨胀计方法测得的非常近似^[6]。两次实验求得的活化能为 8.6 及 8.5 千卡/克分子, 说明实验数据的可靠性。

为了进一步验证聚合反应对单体确实是一级反应, 我们选择 $x = 0, 2$ 及 3 代进公式(1)计算 k 值, 再以 $\frac{1}{T}$ 对 $\ln k$ 作图, 所得结果

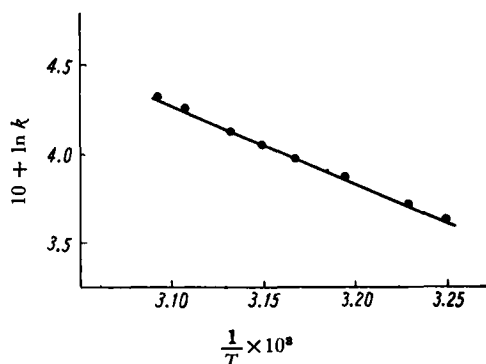


图 2 按一级反应计算时 $1/T$ 与 $\ln k$ 之间的关系
催化系统: $\text{NiAc}_2 \cdot 2\text{Py}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 。

列于图 3 中。从图 3 的结果可以看出, 不论是零级, 还是二级或三级反应, $\frac{1}{T}$ 与 $\ln k$ 之间都无线性关系存在, 这再一次证明, 反应只能是一级反应。

用与上述相同的方法, 我们研究了丁二烯在 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 催化剂中的聚合动力学, 其温差曲线与图 1 相似。利用温差曲线, 根据计算一级反应速度常数的公式, 求得不同温度下的反应速度常数(表 2)。

表 2 丁二烯在 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 系统中聚合的一级反应速度常数

温度, $^{\circ}\text{C}$	$k \times 10^3, \text{秒}^{-1}$	温度, $^{\circ}\text{C}$	$k \times 10^3, \text{秒}^{-1}$
36.4	2.78	43.9	4.33
38.8	3.21	46.3	4.72
41.3	3.76		

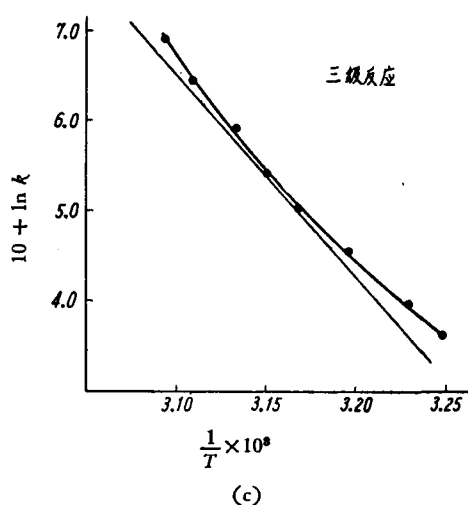
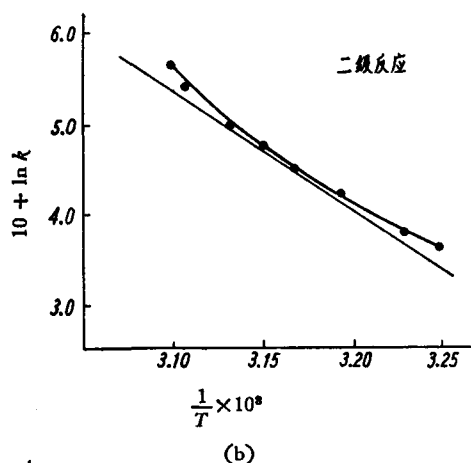
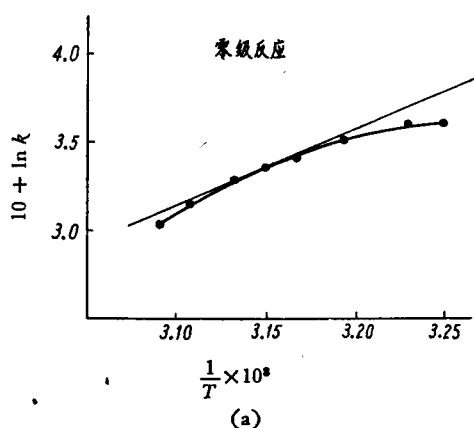


图3 按零級、二級及三級反应計算时 $1/T$ 与 $\ln k$ 之間的关系
催化系統: $\text{NiAc}_2 \cdot 2\text{Py} - \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 。

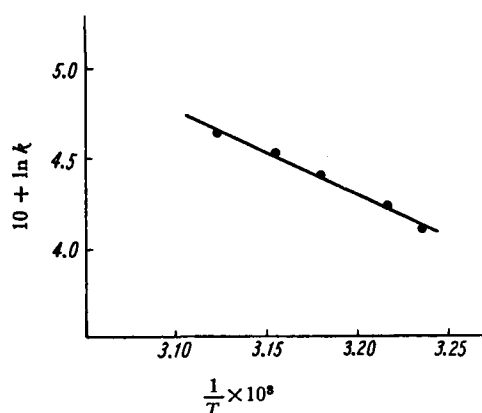


图4 按一級反应計算时 $1/T$ 与 $\ln k$ 之間的关系
催化系統: $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py} - \text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 。

以 $\frac{1}{T}$ 对 $\ln k$ 作图 (图4), 也得到一条直綫, 說明在这一催化系統中, 聚合反应对单体也是一級反应, 由直綫斜率求得三次实验的反应活化能分别为 9.2, 9.3, 9.5 千卡/克分子, 与其他研究者用膨胀計得到的結果 8.2 千卡/克分子相接近^[7]。

上述結果表明, 热差分析的方法也能用来較完滿而快速地研究聚合反应动力学, 特别是用以測定反应活化能及反应級数。

参 考 文 献

- [1] D. Murray, J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc. **48**, 187 (1949).
- [2] H. E. Kissinger, Anal. Chem. **29**, 1702 (1957).
- [3] H. J. Barchardt, F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. **79**, 41 (1957).
- [4] V. M. Padmanabhan, S. C. Saraiya, A. K. Sundaran, J. Inorg & Nucl. Chem. **12**, 356 (1960).
- [5] R. P. Agarwala, M. C. Naik, Anal. Chim. Acta **24**, 128 (1961).
- [6] 欧阳均等, 尚未发表的工作。
- [7] В. Н. Згонник, Б. А. Долгопосок, В. А. Кропачев, Н. И. Николаев, ДАН СССР **145**, 1285 (1962).

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ПОРЯДКА РЕАКЦИИ
СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
С ПОМОЩЬЮ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

ВАН Фо-Сун, ЦЗЯН Цзя-Ци, ЮЙ Фу-Шэнь и ЛЯО Юй-Чжень
(Институт прикладной химии, АН Китая)

Резюме

Исследована кинетика полимеризации бутадиена на каталитических системах $\text{NiAc}_2 \cdot 2\text{Py} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ с помощью дифференциального термического анализа. Показано, что энергия активации и порядок реакции полимеризации бутадиена, полученные при использовании указанного метода, хорошо совпадают с литературными результатами, полученными дилатометрическим методом.