

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Задача №3. Температурные закономерности радикальной полимеризации

Введение

Изучение кинетики радикальной полимеризации позволяет ответить на ряд вопросов, касающихся молекулярно-массовых характеристик синтезируемых полимеров. В частности, можно сделать заключение о механизме обрыва кинетических цепей, что позволяет целенаправленно менять условия синтеза, чтобы получить полимеры в заданном диапазоне молекулярных масс. Для этого необходимо исследовать кинетические закономерности радикальной полимеризации - зависимость скорости полимеризации V_p от концентрации компонентов смеси (инициатора I или мономера M) и температуры.

Исследование кинетики радикальной полимеризации на начальных степенях превращения мономера в полимер (не более 15-20% от исходной концентрации мономера) подтверждает теоретические предположения о механизме реакции - скорость полимеризации зависит от концентрации инициатора и мономера таким образом: $V_p \sim [I]^{0.5} \cdot [M]$.

В этой задаче исследуется влияние термической активации на параметры радикальной полимеризации - как меняются скорости полимеризации и иницирования, а также длина кинетической цепи при изменении температуры.

Данная задача выполняется двумя/тремя группами (студентами) параллельно при температурах 60, 65 и 70 °С. По окончании расчетов необходимо обмениваться информацией для оценки влияния температуры на кинетические параметры полимеризации (длина кинетической цепи, энергии активации роста цепи и иницирования радикалов).

Дилатометрический метод исследования скорости полимеризации

Исследование кинетики радикальной полимеризации ММА основано на дилатометрическом методе измерения объема реакционной массы в ходе реакции. Поскольку плотность образующегося полимера выше плотности мономера, полимеризация по $C=C$ связи сопровождается уменьшением исходного объема смеси. Таким образом, по изменению объема в любой момент времени можно определить степень превращения мономера в полимер, и, соответственно, оценить скорость реакции полимеризации.

Реакцию проводят в дилатометре, который представляет собой шарикообразный сосуд с длинной капиллярной трубкой. За изменением объема смеси следят по положению мениска жидкости в капиллярной трубке, фиксируя его перемещения с помощью камеры.

Определение скорости инициирования

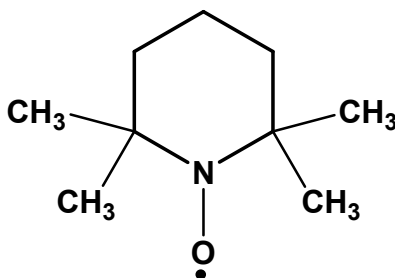
Метод контролируемого ингибирования радикальной полимеризации позволяет исследовать закономерности процесса инициирования кинетических цепей и провести оценку их длины.

Для этого в реакционную массу добавляют заданное количество ингибитора радикальной полимеризации, молекулы которого могут эффективно реагировать с радикальными частицами. Образующиеся при распаде инициатора радикалы поначалу взаимодействуют с молекулами ингибитора и не дают начало кинетическим цепям. Пока накопленная концентрация образовавшихся радикальных частиц не превышает исходную концентрацию ингибитора, не наблюдается масштабной картины полимеризации и не происходит уменьшения объема реакционной смеси. После того как все молекулы ингибитора погибают на радикалах инициатора, в системе накапливаются свободные радикалы, начинается полимеризация и наблюдается уменьшение исходного объема компонентов смеси.

Зафиксировав моменты начала полимеризации в экспериментах с ингибитором и без него, можно определить время, в течение которого сравнились концентрация радикалов, образующихся при термическом распаде молекул инициатора, и заданная концентрация ингибитора. Исходя из этого можно оценить скорость инициирования радикалов $V_{ин}$.

Длина кинетической цепи $\bar{Y}_{кин}$, зависит от соотношения скорости полимеризации и скорости обрыва цепи V_p/V_o .

Для измерения скорости инициирования используется стабильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-N-оксил (ТЕМПО):



Цель работы:	<i>Изучение влияния температуры на длину кинетической цепи при радикальной полимеризации на начальных степенях превращения.</i>
Реактивы	<i>Метилметакрилат (ММА), диазонитрил изобутировой кислоты (ДАК), раствор ингибитора ТЕМПО в ММА ($c=0,005$ моль/л), хлороформ.</i>
Приборы и Посуда	<i>Термостат, цифровой микроскоп, ноутбук, секундомер, дилатометр (с объемом около 10 мл), колба плоскодонная на 50 мл, цилиндры мерные на 10 и 25 мл, стакан на 50 мл, пипетки на 2 и 10 мл, дозаторы на 5 и 10 мл, часовое стекло, воронка коническая, воронка капиллярная, весы аналитические, шпатель.</i>

Методика работы

1. Включение термостата

Включить термостаты и установить температуру 60, 65 или 70°C, при которой исследуется кинетика полимеризации ММА.

2. Включение и калибровка видеокамеры

*Включить ноутбук. После загрузки системы с рабочего стола запустить программу **MicroSpin Digital Capture**. Открыть вкладку «**Settings**». В поле «**Device Setup**» выбрать вкладку **Digital Microscope** и установить разрешение **1920x1080**. В поле «**Timed Shot Setup**» установить 2 снимка в минуту.*

Для пересчета пикселей изображения в реальные единицы измерений (см) необходимо выполнить калибровку. Дилатометр закрепить в лапке зажима на рабочей высоте, чтобы шарик и около 1 см капилляра дилатометра полностью погрузились в термостат. Вращением кольца фокусировки на камере добиться максимально резкого изображения капилляра дилатометра.

*Далее закрепить линейку в лапке вместо дилатометра и сделать снимок (в меню программы однократно нажать иконку **Take a Photo**). На кадре с линейкой найти риски, отстоящие на 1 см друг от друга, и определить их позицию в пикселях. Коэффициент пересчета будет равен разнице между значениями в пикселях, отнесенной к базовому размеру на линейке (1см). Данная процедура выполняется однократно перед началом исследований.*

3. Приготовление составов для исследований

Для каждой температуры проводят по два эксперимента. Составы для исследований готовят смешением компонентов непосредственно перед каждым экспериментом.

Компонент А: ММА с инициатором ДАК с концентрацией 0,01 г/мл. Готовят в количестве, необходимом для выполнения всех вариантов работы (максимум 30 мл). Необходимую для этого навеску ДАК взвесить на часовом стекле на аналитических весах и перенести, используя коническую воронку, в плоскодонную колбу на 50 мл. Затем смыть инициатор с воронки ММА. Перемешивая раствор, добиться полного растворения инициатора.

Компонент В: чистый ММА;

Компонент С: раствор ингибитора (ТЕМПО) в ММА концентрации 0,005 моль/л;

Соответствующие объемы компонентов **А**, **В**, и **С** отбирают с помощью мерных пипеток и дозаторов и переносят в стаканчик на 50 мл, после чего раствор перемешивают для достижения однородности.

! Внимание: после использования пипеток необходимо их промыть ацетоном и высушить. Каждый последующий компонент можно отбирать только чистой и сухой пипеткой!

Составы для различных температур приведены в таблице ниже.

Температура, С°		А, мл	В, мл	С, мл
60	I состав	8	4	-
	II состав	8	3	1
65	I состав	4	8	-
	II состав	4	7	1
70	I состав	2	10	-
	II состав	2	9	1

4. Заполнение дилатометра

До заполнения определяют вес пустого дилатометра вместе с пробкой. Состав для исследований из стаканчика наливают в дилатометр с помощью шприца. Аккуратно заполняют шарик дилатометра, следя за тем, чтобы в капилляре не возникало пробок

жидкости, а воздух свободно выходил наружу. Заполнение прекращают, когда мениск жидкости поднимается по капилляру над шариком примерно на 1 см. Взвесить дилатометр и определить вес реакционной массы.

5. Помещение дилатометра в термостат

Заполненный исследуемым составом дилатометр строго вертикально закрепить в лапке штатива. Лапку аккуратно опустить по штативу таким образом, чтобы шарик и часть капилляра дилатометра погрузились в термостат; сразу после этого запустить программу автоматической съемки однократным нажатием на кнопку «**Start Timed Shot**». Камера с установленным временным интервалом будет производить автоматическую съемку.

В первые минуты эксперимента подъем мениска по капилляру дилатометра обусловлен тепловым расширением жидкости. После начала полимеризации реакционный объем в дилатометре будет уменьшаться, вследствие чего мениск в капилляре станет перемещаться вниз.

6. Выполнение измерений

Показания высоты мениска (h_t) определяют с помощью программы **Microsoft Paint**.

Для измерения h_t надо открыть графический файл со снимком дилатометра в момент времени t , и установить курсор на нижнюю границу мениска в центральной области капилляра. Текущая позиция курсора в пикселах показывается в нижнем левом углу экрана в скобках, в виде (X, Y) , где первое значение – абсцисса (X), а второе – ордината (Y). Соответственно, считывается та координата, вдоль которой происходит перемещение мениска: если по горизонтали – (X), если по вертикали - регистрируют ординату (Y).

7. Завершение эксперимента

Эксперимент заканчивают, когда мениск опускается не менее чем на 10 мм от уровня своего максимального положения (**или когда преподаватель сообщает о завершении эксперимента!**).

После окончания измерений, необходимо как можно скорее удалить реакционную массу из дилатометра с помощью шприца с трубкой. Затем промыть дилатометр и всю посуду, которую использовали, ацетоном и высушить на сушилке. После чего исследуют следующий состав или завершают работу.

Оформление результатов

Определение порядка реакции

В программе EXCEL, для каждого эксперимента строят следующую табличку 1:

1	2	3	4
Время (мин)	Время (с)	h_t (см)	$(h_t - h_0)$ (см)

По результатам измерений строят график зависимости смещения мениска Δh (в см) от времени t (с). Смещение мениска определяют как разницу $\Delta h = h_t - h_0$, где h_t – положение мениска в момент времени t и h_0 – максимальная высота мениска в капилляре. По углу наклона соответствующей прямой (строится только для тех значений, где идет процесс полимеризации, т.е. когда $\Delta h/\Delta t > 0$) определяется значение $\Delta h/\Delta t$ (см/с), которое позволяет рассчитать абсолютное значение скорости полимеризации V_p по уравнению:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p = \frac{\Delta V \cdot \rho_M}{V_0 \cdot \delta_M \cdot M \cdot \Delta t} = \frac{\pi \cdot r^2}{V_0 \cdot \delta_M \cdot M} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (1)$$

ΔV – изменение объема реакционной смеси (л);

V_0 – начальный объем реакционной смеси (л) при температуре эксперимента $T_{\text{эк}}$ рассчитывают из веса реакционной массы в дилатометре и плотности мономера при данной температуре;

r – радиус капилляра дилатометра, равный 0,2 см;

M – молярная масса метилметакрилата (г/моль);

δ_M – параметр контракции реакционной смеси при полимеризации равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера (см³/г):

$$\delta_M = \frac{1}{\rho_M} - \frac{1}{\rho_{\text{П}}} ;$$

При 60°C $\rho_M = 0,899$ г/см³ для ММА, и $\rho_{\text{П}} = 1,190$ г/см³ для ПММА.

При 65°C $\rho_M = 0,894$ г/см³ для ММА, и $\rho_{\text{П}} = 1,188$ г/см³ для ПММА.

При 70°C $\rho_M = 0,890$ г/см³ для ММА, и $\rho_{\text{П}} = 1,186$ г/см³ для ПММА.

Определение времени ингибирования и скорости инициирования

Из уравнений линейной регрессии зависимости Δh от t для 1-го и 2-го экспериментов найти время, отсекаемое на оси абсцисс t , при условии $\Delta h = 0$

Для 1-го эксперимента полученная величина будет соответствовать времени термостатирования реакционной смеси до начала реакции полимеризации.

Для 2-го эксперимента, рассчитанное значение будет также включать, кроме времени термостатирования, время ингибирования. Из разницы t_2 и t_1 , определить $t_{инг}$, которое используется для расчета скорости инициирования $V_{ин}$ по формуле:

$V_{ин} = [\text{ТЕМПО}] / t_{инг}$, где $[\text{ТЕМПО}]$ – мольная концентрация ингибитора в реакционной смеси (необходимо учесть разбавление исходного раствора ТЕМПО!).

Заполнить следующую таблицу:

Номер эксперимента	Время начала полимеризации	Скорость роста/инициирования
1	$t_1, \text{с}$	V_p (моль/л*с)
2	$t_2, \text{с}$	V_p (моль/л*с)
	Время ингибирования	$V_{ин}$ (моль/л*с)

Определение длины кинетической цепи

Длину кинетической цепи $\gamma_{кин}$ определяют для двух температур из отношения скорости роста цепи V_p к скорости обрыва V_o :

$$\gamma_{кин} = V_p / V_o .$$

Для расчета берут скорость роста цепи из эксперимента без добавления ингибитора (большее из двух значений!).

Условие квазистационарности концентрации радикалов предполагает равенство скоростей инициирования и обрыва, поэтому для расчета длины кинетической цепи V_o заменяют на скорость инициирования $V_{ин}$.

Поскольку в параллельных экспериментах получают значения скоростей роста цепи и инициирования при разных температурах, можно проанализировать влияние температурного фактора на длину кинетической цепи, а также определить энергии

активации в процессах роста цепи и инициирования радикалов. Для этого необходимо рассчитать константы скоростей роста k_p () и инициирования $k_{ин}$ для разных температур и обменяться полученными значениями.

$$V_p = k_p [I]^{0.5} \cdot [M] \qquad V_{ин} = k_{ин} [I]$$

Энергию активации процессов рассчитать по уравнению Аррениуса:

$$k = k' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где k - константа при температуре T ;

k' - предэкспоненциальный множитель ;

E_a - энергия активации процесса (Дж/моль);

R - универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль*К);

T - температура процесса (К).

Задание

1. Для сдачи задачи представить графики, таблицы и рассчитанные числовые значения перечисленных выше величин.
2. Написать уравнения всех реакций, протекающих при полимеризации ММА.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:

а). Какие факторы влияют на длину кинетической цепи в радикальной полимеризации?

б). На чем основано определение скорости инициирования?